

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1959-1960.

Série U N° 318

RECHERCHES
SUR DEUX RUTACÉES AFRICAINES
DU GENRE « TECLEA »

(*Teclea sudanica* A. Chev. et *Teclea grandifolia* Engl.)

THÈSE

POUR L'OBTENTION

du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 18 Mars 1960

PAR

Ali STAMBOULI

PHARMACIEN

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

JURY { MM. R. PARIS, Professeur.
P. CRÉTÉ, Professeur.
G. DILLEMANN, Professeur.

LONS - LE - SAUNIER
IMPRIMERIE M. DECLUME

1960

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1959-1960.

Série U N° 318

RECHERCHES
SUR DEUX RUTACÉES AFRICAINES
DU GENRE « TECLEA »

(*Teclea sudanica* A. Chev. et *Teclea grandifolia* Engl.)

THÈSE

POUR L'OBTENTION

du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 18 Mars 1960

PAR

Ali STAMBOULI

PHARMACIEN

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

JURY { MM. R. PARIS, Professeur.
P. CRÉTÉ, Professeur.
G. DILLEMANN, Professeur.

LONS - LE - SAUNIER
IMPRIMERIE M. DECLUME

1960

16

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Personnel de la Faculté

ADMINISTRATION.

- MM. René FABRE..... Doyen, Membre de l'Institut, C. ✱, C. ✱✱.
 M. M. JANOT.... Assesseur, ✱, ✱ I.
 G. CUVIER..... Secrétaire Général, ✱, ✱ I.
 L. JEANDEL Secrétaire, ✱ I.
 A. QUILLIOT.... Secrétaire.

PROFESSEURS HONORAIRES

- MM. DELÉPINE, C. ✱, ✱ I. Membre de l'Institut.
 LAUNOY, O. ✱, ✱ I.
 FLEURY, O. ✱, ✱ I.
 MASCRÉ, O. ✱, C. ✱.
 PICON, O. ✱, ✱ I.,
 BEDEL, ✱, ✱ I.

PROFESSEURS.

- MM. R. FABRE, Membre de l'Institut, C. ✱, C. ✱✱. Toxicologie (T).
 M.-M. JANOT, ✱, ✱ I. . Pharmacie galénique (T).
 G. VALETTE, ✱, ✱ I. ... Pharmacodynamie (T).
 R. PARIS, ✱, ✱ I. Histoire naturelle des Médicaments simples d'origine végétale (T).
 M. GUILLOT, ✱, ✱ I. .. Physique (T).
 J. GAUTIER, ✱, ✱ I. ... Chimie organique (T).
 S. LAMBIN (M^{lle}), ✱, ✱ I Microbiologie (T).
 Y. RAOUL, ✱, ✱ I. Zoologie appliquée (T).
 J. COURTOIS, ✱, ✱ I... Chimie biologique (T).
 L. DOMANGE, ✱, ✱ I. . Chimie minérale (T).
 P. CRÉTÉ, ✱, ✱ I. Botanique (T).
 R. TRUHAUT, O. ✱, ✱ I. Toxicologie et Hygiène industrielle (T. P.).
 A. MORETTE, ✱, ✱ I. .. Hydrologie (T).
 R. CAVIER, ✱ I. Parasitologie (T. P.).
 A. QUEVAUVILLER, ✱ I. Hygiène (T).
 R. MOREAU, ✱, ✱ I. ... Pharmacie chimique (T.).
 J. GUY, ✱ A. Mathématiques appliquées aux Sciences physiques et biologiques (T. P.).
 A. GERMAN, ✱ I. Technique bactériologique (T.P.).
 M. PIETTE, ✱ I. Biologie sanguine (T.P.).
 P. MALANGEAU ✱ A... Chimie analytique (T).
 M. GIRARD, ✱ I. Chimie appliquée à l'expertise (T.).
 G. DILLEMANN..... Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T).

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P. CRÉTÉ

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

*qui a accepté de juger ce travail.
Avec l'expression de mes senti-
ments reconnaissants.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DILLEMANN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

qui s'est intéressé à ce travail.
Témoignage de respectueuse
reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUTE MA FAMILLE

ET

A TOUS MES AMIS

Témoignage de ma profonde affection.

INTRODUCTION.

Les Rutacées sont généralement considérées comme des plantes à essences et, jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les seules drogues à alcaloïdes connues dans cette famille étaient les Jaborandis et l'Angusture.

Depuis les dernières décades, le groupe des Rutacées à alcaloïdes a pris une importance croissante, citons notamment la séparation, par des auteurs japonais, de la skimmianine (1904), de plusieurs bases chez les *Evodia*, puis, en Argentine, les recherches de STUCKERT (1933) et de DEULOFEU (1941) sur le *Fagara Coco*, aboutissant à la découverte de l' α -fagarine, à propriétés antifibrillantes.

Si les Australiens étudient systématiquement depuis 1949 leurs Rutacées indigènes, le Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris a entrepris, dès 1945, des travaux sur les *Fagara* africains, en isolant de nouvelles bases.

Ayant par ailleurs examiné une drogue soudanaise le *Teclea sudanica*, A. Chev. ou « Kinkélibah de Kita », mon Maître, le Professeur R. PARIS y caractérisa des alcaloïdes, et des dérivés flavoniques. Aussi me confia-t-il l'étude générale de cette plante.

Par la suite, des échantillons d'une espèce de Côte d'Ivoire, *Teclea grandifolia*, Engl., récoltés sur notre demande par la Mission BOUQUET-DEBRAY, nous furent envoyés par l'intermédiaire de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-mer.

Dans la tradition du Laboratoire, j'ai entrepris des recherches botaniques, chimiques et accessoirement pharmacologiques sur ces deux espèces.

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, qu'il me soit permis d'adresser à mon Maître le Professeur R. PARIS qui m'a accueilli au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris, ma reconnaissance la plus vive. Sa grande

expérience et son érudition scientifique m'ont constamment guidé et sa sollicitude s'est étendue au delà du cadre de cette thèse.

J'exprime également mes respectueux remerciements à Messieurs les Professeurs P. CRÉTÉ et G. DILLEMANN qui ont bien voulu juger ce travail.

J'assure de ma respectueuse gratitude Monsieur Le Doyen R. FABRE, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'attribuer une subvention pour cette Thèse, et le Conseil de la Faculté qui m'a fait bénéficier d'un Prix de fondation récompensant les travaux d'un chercheur sur les principes actifs d'origine végétale.

Monsieur le Professeur M. GUILLOT, m'a toujours accueilli avec une grande bienveillance et a bien voulu m'accorder son appui efficace. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Mais surtout, je n'aurai garde d'oublier que la Direction de la SOCIÉTÉ PARISIENNE D'EXPANSION CHIMIQUE « SPECIA », non seulement durant deux années consécutives, m'a décerné une bourse de recherche qui m'a permis de mener à bien ce travail, mais encore a bien voulu prendre entièrement en charge l'impression de cette Thèse. Je l'assure de ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi Madame H. MOYSE, assistante de la chaire de Matière Médicale, qui m'a aidé dans la rédaction de ce travail et je la prie de croire à ma respectueuse amitié.

Monsieur le Docteur R. WEITZ, assistant honoraire à la Faculté de Pharmacie de Paris, a bien voulu me faire profiter de son érudition dans le domaine de la bibliographie, je l'assure de toute ma gratitude.

Je ne saurai oublier Monsieur P. POUILLAIN, Pharmacien chef des Hôpitaux Psychiatriques de la Seine, et le remercie de la bienveillance qu'il m'a témoignée pendant la période où j'ai travaillé sous ses ordres.

Je remercie vivement ceux à l'obligeance desquels je dois les matières premières de ces recherches : Monsieur JUGLAS, Directeur de l'O.R.S.T.O.M., Monsieur MAISTRE, Chef de la section des plantes médicinales de l'O.R.S.T.O.M., le pharmacien Commandant BOUQUET et le pharmacien Lieutenant DEBRAY, en Mission en Côte d'Ivoire, Monsieur A. MOULINIÉ, importateur, à Bordeaux.

J'assure de ma reconnaissante amitié tous ceux qui, au Laboratoire de Matière Médicale, ne m'ont pas ménagé leur aide la plus aimable. Monsieur G. FAUGERAS, assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris, Monsieur A. DANGEARD, aide de laboratoire spécialisé, et Madame R. POITOUX.

Je remercie enfin ceux qui ont effectué pour moi certaines déterminations analytiques, dans les services des Professeurs R. MOREAU et J. GUY, ainsi que Mademoiselle R. BRUN, au Laboratoire national de la Santé publique.

PLAN DU TRAVAIL.

	Pages
INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE : Etude botanique :	
TRAVAUX ANTÉRIEURS.	
Chapitre I. — Caractères généraux des <i>Teclea</i>	14
Chapitre II. — Clef des différentes espèces de <i>Teclea</i> .	20
TRAVAUX PERSONNELS.	
Chapitre I. — Etude morphologique	26
1) <i>Teclea sudanica</i> , A. Chev.	26
2) <i>Teclea grandifolia</i> , Engl.	27
Chapitre II. — Etude anatomique	37
1) <i>Teclea sudanica</i> , A. Chev.	37
2) <i>Teclea grandifolia</i> , Engl.	40
DEUXIÈME PARTIE : Etude chimique :	
TRAVAUX ANTÉRIEURS.	
Tableaux des alcaloïdes déjà isolés chez les Rutacées	47
TRAVAUX PERSONNELS.	
Techniques utilisées	79
Etude du <i>Teclea sudanica</i> , A. Chev.	
Chapitre I. — Travaux antérieurs sur le <i>Teclea sudanica</i> , A. Chev.	86
Chapitre II. — Essais préliminaires	87
Chapitre III. — Etude des alcaloïdes	93
A) Extraction et fractionnement des alcaloïdes	93
B) Examen des alcaloïdes isolés	97
Base A (Técléine)	97
Base B (Flindersiamine)	101
Base C	104
Chapitre IV. Les dérivés flavoniques	106

Etude du *Teclea grandifolia*, Engl.

Chapitre I. — Travaux antérieurs	113
Chapitre II. — Essais préliminaires	114
A) Feuilles	114
B) Jeunes rameaux	115
C) Ecorces de tronc	118
D) Ecorces de racines	120
E) Fruits	121
Chapitre III. — Extraction des alcaloïdes	124
A) A partir des feuilles	124
B) A partir des écorces de tronc	127
C) A partir des écorces de racines	130
D) A partir des fruits	132
Chapitre IV. — Etude des alcaloïdes isolés	136
A) Base I (Evoxanthine)	136
B) Produit II	141
C) Base III (Skimmianine)	145
Chapitre V. — Les substances non alcaloïdiques du <i>Teclea grandifolia</i> , Engl.	148

TROISIÈME PARTIE : Etude pharmacologique :

Chapitre I. — <i>Teclea sudanica</i> , A. Chev.	151
A) Travaux antérieurs	151
B) Travaux personnels	153
Chapitre II. — <i>Teclea grandifolia</i> , Engl.	154
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	157
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	162

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE BOTANIQUE.

TRAVAUX ANTÉRIEURS.

CHAPITRE I.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES *TECLEA*.

Les *Teclea* sont des Rutacées habitant les régions tropicales et équatoriales du continent africain.

Ce genre fut créé, en 1843, par DELILE, à propos de *Teclea nobilis*, en l'honneur d'un ancien empereur abyssin vénéré : « *hinc nomen a Teclea HAIMANOUT antiquo imperatore abyssinorum venerato* » [229].

Toutefois, certains auteurs continuèrent à ne pas différencier le genre *Teclea* et à le confondre en particulier avec le genre *Toddalia*. D'autres botanistes créèrent des genres nouveaux : *Aspidostigma* [HOCHSTETTER 134, et *Comoroa* OLIVIER 1895 191] ; ceux-ci devaient être reconnus ultérieurement synonymes de *Teclea*. Ce n'est qu'à partir du supplément V de l'INDEX KEWENSIS (1911-1915) que le genre *Teclea* est adopté sans restrictions.

A. — PLACE DU GENRE *Teclea* DANS LA CLASSIFICATION.

Les *Teclea* appartiennent aux Rutacées. Pour cette famille la classification généralement admise de nos jours est celle de A. ENGLER qui la divise en cinq sous-familles : Rutoïdées,

Flindersioïdées, Spathélioïdées, Toddalioidées, et Aurantioïdées. La division des sous-familles en groupes ou séries est basée sur la disposition et le nombre des carpelles. Les groupes sont subdivisés à leur tour en sous-groupes et ces derniers en genres.

La sous-famille des *Toddalioidées* qui nous intéresse comporte une seule tribu, celle des *Toddaliées* qui se trouve divisée en :

1. — *Phellodendrinées* : feuilles imparipennées, à 2 à 5 paires de folioles. Fleurs à plus d'un carpelle. Fruit : une drupe avec plusieurs noyaux cartilagineux.

— *Phellodendron*.

— *Clausenopsis*.

2. — *Sohnreyiïnées* : feuilles imparipennées à nombreuses folioles. Fruit sec. Deux graines ailées.

— *Sohnregia*.

3. — *Ptéleïnées* : feuilles palmées, souvent 3 ou 1 foliole. Fleurs à plus d'un carpelle, étamines de même nombre que les pétales. Graines avec albumen.

— *Helietta*.

— *Balfourodendron*.

— *Ptelea*.

— *Taravalia*.

4. — *Oriciïnées* : feuilles palmées, souvent à 3 ou 1 foliole. Fleurs à plus d'un carpelle, étamines en même nombre que les pétales. Fruit : 4 à 2 drupes réunies à la base, parfois une avorte.

— *Oricia*.

— *Diphasia*.

5. — *Toddalinées* : feuilles palmées, souvent à 3 ou 1 foliole. Fleurs à 5 ou 2 carpelles. Drupes à 5 ou 2 loges avec exocarpe plus ou moins charnu. Etamines en nombre égal ou double de celui des pétales, graines albuminées (rarement sans albumen : *Casimiroa*, *Sargentia*).

— *Araliopsis*.

— *Vepris*.

— *Toddalia*.

— *Toddaliopsis*.

— *Acronychia*.

- *Oriciopsis*.
- *Helfordia*.
- *Humblotiodendron*.
- *Hortia*.
- *Bauerella*.
- *Skimmia*.

6. — *Amyridinées* : Feuilles palmées à 3 ou 1 foliole. Fleurs à 1 carpelle. Fruit : drupe à une graine exalbuminée.

- *Amyris*.
- *Teclea*.
- *Stauranthus*.
- *Protamyris* (représenté par des espèces fossiles).

A. ENGLER [93] range dans la sous-famille des Toddalioidées les plantes ayant un ovaire composé de 5 à 2 carpelles incomplètement ou entièrement réunis, ou un seul carpelle avec un ou deux ovules. Le fruit est composé de 4 à 2 drupes réunies à la base, parfois réduit à une seule par avortement. On rencontre aussi des samaroides. La graine peut être albuminée ou non. Les feuilles et les écorces présentent des poches schizogènes à essence.

B. — CARACTÈRES MORPHOLOGIQUES DES *Teclea*.

Les *Teclea* sont des arbres ou des arbrisseaux inermes [65], de 1 à 6 mètres de haut. Ils sont caractérisés par leurs feuilles composées palmées, ordinairement trifoliolées, quelquefois réduites à une seule foliole.

Les feuilles sont pourvues d'un pétiole de 1 à 6 cm de long et élargi au point d'insertion des folioles : ce pétiole peut être plus ou moins ailé, il est souvent canaliculé sur la face supérieure, quelquefois aplati, rarement pubescent. C'est d'ailleurs sur la morphologie des feuilles et l'aspect du pétiole que A. ENGLER base sa classification des espèces de *Teclea* [93].

LES FOLIOLES : Elles ont de 5 à 20 cm de long sur 2 à 7 cm de large. Elles sont rarement pétiolulées, souvent sessiles ou subsessiles. Elles sont généralement acuminées et cunéiformes à la base. La nervure médiane est proéminente sur la face inférieure ; il s'en détache des nervures secondaires formant des angles variables et s'anastomosant au bord du limbe en un réseau simulant une nervure marginale.

Les folioles sont en général glabres, très odorantes, leur parenchyme renferme des poches schizolysigènes à essence [24]. Ces glandes sont souvent visibles par transparence.

LES INFLORESCENCES : Elles sont constituées par des racèmes ou des cymes courtes et axillaires ou quelquefois terminales, on peut rencontrer aussi des panicules. Ces inflorescences sont quelquefois pubescentes. Les bourgeons floraux sont elliptiques ou globuleux [270].

LES FLEURS : Elles sont unisexuées ou polygames [23], pédi-cellées, sessiles ou subsessiles. Elles sont presque toujours tétramères et très rarement pentamères.

Le calice : est en forme de coupe plus ou moins profonde, à quatre lobes larges, émoussés ou courtement acuminés, à pré-floraison imbriquée.

La corolle : est formée de quatre pétales 3 ou 4 fois plus longs que les pièces du calice, à préfloraison également imbriquée.

L'androcée : est formé de quatre étamines opposées aux sépales, insérées à la base d'un disque plat annulaire, avec un filet linéaire à la base et subulé à la partie terminale. Les anthères sont arrondies cordiformes, à deux loges, fixées au filet sur leur face dorsale, au dessous de leur milieu. La déhiscence des anthères est latérale.

L'androcée de la fleur est réduit à un ou quatre staminodes oppositisépales, formés d'un court filet terminé par des anthères petites et rabougries, faisant quelquefois défaut.

Le gynécée : est rudimentaire chez la fleur mâle et réduit à un seul carpelle stérile. Chez la fleur femelle, il est formé d'un seul carpelle donnant un ovaire uniloculaire ovoïde, avec deux ovules pendants. L'ovaire est surmonté d'un style court, terminé par un stigmate large et pelté ou globuleux.

LE FRUIT : Ce sont des petites drupes ovoïdes, de 1 à 2 cm de diamètre, avec un épicarpe mince et charnu et un endocarpe ligneux, renfermant une graine ovale, à tégument mince, remplissant presque entièrement le fruit.

LA GRAINE : Elle est exalbuminée. L'embryon est ovale, avec une tigelle courte, épaisse et des cotylédons plan-convexes.

C. — DISTINCTION DES GENRES *Teclea* ET *Toddalia*

Longtemps le genre *Teclea* fut confondu avec le genre *Toddalia*. Il s'en distingue d'après A. CHEVALIER par l'absence d'épines [65]. Mais tous les *Toddalia* n'étant pas épineux, les caractères différentiels concernent surtout les fleurs, les fruits et les graines. C'est ainsi que les *Toddalia* ont des fleurs pentamères, des étamines oppositipétales au lieu d'oppositisépales et un ovaire formé de 6 à 7 loges au lieu d'une seule loge.

Pour A. ENGLER, seul le fruit peut nous renseigner avec certitude sur l'appartenance au genre *Teclea* [92]. Les graines de *Teclea* sont toujours exalbuminées, alors que celles des *Toddalia* sont le plus souvent albuminées, rarement exalbuminées.

D. — DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE.

42 espèces de *Teclea* sont mentionnées par l'*Index Kewensis*, et suppléments mais, nous le verrons plus loin, certaines d'entre elles sont douteuses. Ces espèces nous l'avons vu se rencontrent exclusivement dans les régions tropicales et équatoriales de l'Afrique.

T. acuminata, Engl. [90] : Cameroun (région de Bibudi).

T. afzelii, Engl. [64, 65, 90, 143, 270] : Cameroun, Sierra Leone (hauteurs du Fouta-Djalou), Guinée, Soudan.

T. amaniensis, Engl. [90, 270] : Tanganyika.

T. angustialata, Engl. [90, 270] : Tanganyika, Uganda.

T. bachmanii, Engl. [90] : Afrique tropicale.

T. campestris, Engl. [65, 90, 270] : Cameroun du nord.

T. carpopunctifera, A. Chev. [65] : Côte d'Ivoire.

T. crenulata, Engl. [89] [= *Toddalia crenulata*, Engl. [89]] : Mozambique.

T. diversifolia, Lanza [163] : Erythrée.

T. ebalowensis, Engl. [91, 90] : Cameroun du sud.

T. engleriana, Wild. [276] : Congo belge, Katanga.

T. eugenifolia, Engl. [90] [= *Tod. eugenifolia*, Engl. [88]] : Nairobi ; serait une variété de *T. unifoliolata*, Bail.

T. evodioides, Chiov. [67] : Somalie.

T. ferruginea, A. Chev. [64, 65] : Soudan (bouches du Niger, falaise du pays Habbé à Tougougourou).

T. fischeri, Engl. [91] [= *Tod. Fischeri*, Engl. [89]] . Kenya, Tanganyika.

T. gerardii, Verd. [270] : Natal.

T. glomerata, Engl. [270] [= *Tod. glomerata*, F. Hoffm. [135] = *Vepris glomerata*, Engl. [92]] : Natal, Nyasaland.

T. gosweileri, Verd. [270] : Angola.

T. gracilipes, Engl. [90, 270] : Tanganyika, Zanzibar.

T. grandifolia, Engl. [23, 65, 90, 143, 270] : Côte d'Ivoire, Ghana, Nigéria, Soudan.

T. heterophylla, Engl. [91, 90, 270] : Cameroun.

T. johannensis, Verd. [270] [= *T. boiviniana*, Bail. [115] = *Evodia boiviniana*, Bail. [142, 25]] : Iles Comores.

T. natalensis, Engl. [92] [= *Tod. natalensis*, Sond. [237]] : Gambie, Union Sud Africaine, Natal.

T. ngamensis, Engl. ex Verd. [269] [= *Vepris ngamensis*, Verd.] : Tanganyika.

T. nobilis, Delile [229] [= *Tod. nobilis*, Hooker fils ex Verd. [190]] : Abyssinie, Erythrée, Kenya, Nyasaland, Soudan, Tanganyika, Uganda.

T. oubanguensis, Aubréville [23, 24] : Oubangui, Chutes du Gumburu.

T. pilosa, Engl. [270] [= *Tod. pilosa*, Baker [89] = *Vepris pilosa*, Verd. [91]] : Kenya, Somalie.

T. punctata, Verd. [270] : Madagascar (Fort Dauphin, haute vallée de la Mandrare, forêt d'Analavelona). La variété *ambrensis* se rencontre dans les forêts de la montagne d'Ambre.

T. salicifolia, Engl. [90, 270] : Gallahochland.

T. simplicifolia, Verd. [270] [= *Tod. simplicifolia*, Engl. [89]] : Kenya, Zanzibar, Tanganyika.

T. stuhlmannii, Engl. [90, 270] : Iles Comores.

T. stuhlmannii, Engl. [91, 90] : Kenya.

T. suaveolens, Engl. [90] : Afrique tropicale, Sierra Leone.

T. sudanica, A. Chev. [23, 26, 64, 65] : Soudan (région de Boulouli, et Kita).

T. swynnertonii, E. G. Baker [277] : Mozambique du sud, Gazaland.

T. trichocarpa, Engl. [89] [= *Tod. trichocarpa*, Engl. [89] = *T. stuhlmannii*, Engl. [90]] : Tanganyika, Kenya, Uganda.

T. unifoliolata, Bail. [25] [= *Comoroa pisocarpa*, Oliv. [191]] : Iles Comores, Madagascar, Zanzibar.

T. utilis, Engl. [90, 270] : Tanganyika.

T. villosa, M. R. F. Taylor, [247] : Kenya, Tanganyika.

T. viridis, Verd. [270] : Kenya.

T. welwitschii, Verd. [270] [= *Zanthoxylon Welwitschii*, Hiern [133]] : Angola, Rhodésie, Sierra Leone.

T. zenkeri, Engl. [65, 90, 143] : Cameroun.

E. — CLÉ DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE *Teclea*.

A propos des 42 espèces décrites, il est certain qu'une révision de ce genre permettra de mettre en évidence des synonymes. Certaines des espèces énumérées n'ont été placées dans le genre *Teclea* que d'après l'aspect général des plantes et de leurs feuilles.

Dans la classification ci-dessous ont été écartées en premier lieu les espèces qui ne sont pas mentionnées par A. ENGLER en 1931 dans sa deuxième clef [93].

T. swynnertonii, E. G. Baker [277] : espèces à ovaire biloculaire.

T. suaveolens, Engl. [90] : décrit selon ses feuilles et ses fleurs mâles.

T. bachmannii, Engl. [90] : proche de *T. natalensis*.

T. spathulata, Engl. [90, 270].

T. ebalowensis, Engl. [91, 90].

T. heterophylla, Engl. [91, 90, 270] : ovaire à 2 loges.

Ces deux dernières espèces, décrites d'abord par ENGLER comme étant des *Teclea* (1896) [92], furent placées par le même auteur plus tard dans le genre *Toddaliopsis* (1931) [93].

En second lieu et en accord avec VERDOORN (1926) [270] peuvent être éliminées les espèces ci-après :

T. acuminata, Engl. [90] : décrit d'après un matériel très insuffisant.

T. utilis, Engl. [90, 270] : décrit uniquement d'après ses feuilles.

T. gracilipes, Engl. [90, 270] : mentionné par A. ENGLER lui-même dans sa dernière clef avec une certaine réserve.

T. salicifolia, Engl. [90, 270] : ne peut être d'après VERDOORN placé dans les *Teclea*.

Enfin, nous avons provisoirement écarté quatre espèces parmi lesquelles trois n'ont été décrites que d'après leurs fleurs mâles ; pour la quatrième nous n'avons pu avoir aucune bibliographie. Ces espèces sont :

T. angustialata, Engl. [90, 270].

T. amaniensis, Engl. [90, 270].

T. fischeri, Engl. [91] [= *Tod. fischeri* [89]].

T. diversifolia, Lanza (espèce créée par LANZA en 1934).

Nous nous sommes inspiré des classifications données par VERDOORN en 1926 [270] (révision des Toddaliées) et par A. ENGLER (1896 et 1931) [92, 93].

A. — ESPÈCES A TROIS FOLIOLES.

PÉTIOLE AILÉ :

I. — *Rameaux et pétioles glabres :*

T. gerardii, Verd. [270] :

Rarement pubescent à la pointe du pétiole et le long des cannelures. Inflorescences axillaires, pubescentes. Fleurs pédicellées. Fruits finement pubescents.

II. — *Rameaux et pétioles pubescents :*

A. — *Inflorescences axillaires :*

a) *Fleurs pédicellées :*

T. villosa, M. R. F. Taylor [247]

Affinité avec *T. natalensis*, Engl. [92, 237, 270] mais folioles plus petites, sessiles 1 à 3 cm $\times$ 0,8 à 1,8 cm, pointe arrondie ou tronquée, glandes visibles. Bourgeons pubescents.

b) *Fleurs sessiles :*

T. trichocarpa, Engl. [89] [= *Tod. trichocarpa*, Engl. [89] = *T. stuhlmannii*, Engl. [90]].

Pétiole légèrement aplati. Feuilles obovales 3-9 $\times$ 1,5-3 cm, cunéiformes à la base. Foliole médiane aussi large que les deux latérales. Fleurs peuvent être subsessiles, globuleuses. Ovaire rudimentaire et pileux chez la fleur mâle.

B. — *Inflorescences terminales :*

a) *Fleurs pédicellées :*

T. engleriana, De Wild. [276, 270]

Pétiole cannelé 2-4,5 cm de long. Folioles obovales elliptiques 3-5,7 $\times$ 2,5-3 cm, arrondies au sommet, non acuminées, cunéiformes à la base. Les deux latérales plus petites que la foliole médiane, pubescentes sur leur deux faces. Inflorescence quelquefois en racèmes latérales. Fleurs parfois subsessiles. Stigmate large et arrondi.

T. crenulata, Engl. [89] [= *Tod. crenulata*, Engl. [89]].

Pétiole 2-3 cm, finement cannelé. Folioles ovales oblongues, la médiane plus grande que les deux latérales, arrondies au sommet, cunéiformes à la base, sessiles, glabres sauf au niveau de la nervure médiane. Fruit elliptique $1,2 \times 0,8$ cm.

b) *Fleurs sessiles* :

T. glomerata, Verd. [270] [= *Tod. glomerata*, F. Hoffm. [135] = *Vepris glomerata*, Engl. [92]].

Pétiole cannelé et aplati. Folioles obovales, ou oblongues arrondies, ou étroitement pointues au sommet. $2,5-5,5 \times 1-2$ cm. Fleurs petites et globuleuses.

T. pilosa, Verd. [270] [= *Tod. pilosa*, Engl. [89] = *Vepris pilosa*, Engl. [91]].

Folioles arrondies au sommet ou légèrement acuminées, cunéiformes à la base, pubescentes sur les deux faces. $2-5 \times 1-2,5$ cm. Fruits $0,7 \times 0,5$ cm.

PÉTIOLE LÉGÈREMENT AILÉ :

Inflorescences axillaires, fleurs pédicellées.

T. grandifolia, Engl. [23, 65, 90, 143, 270].

Pétiole 2 à 6 cm, cannelé, élargi au sommet, légèrement pubescent. Folioles longuement acuminées, cunéiformes à la base, glabres sur les deux faces. Ovaire de couleur carnée surmonté d'un stigmate large et pelté chez la fleur femelle. Fruit rouge orangé, à ponctuations saillantes.

T. carpopunctifera, A. Chev. [65].

Pétiole cannelé de 2,5-4 cm de long. Folioles inégales, cunéiformes à la base, acumen obtus. Pétiolule de 2 à 5 mm. Nervure médiane saillante sur les deux faces, 8 paires de nervures secondaires. Fruit $10-12 \times 6-7$ mm.

PÉTIOLE NON AILÉ :

I. — *Inflorescences axillaires, rameaux et pétiole glabres* :

A. — *Fleurs pédicellées* :

T. johannensis, Verd. [270] [= *Tod. boiviniana*, Bail. [142] = *Evodia boiviniana*, Bail. [115]].

Pétiole cannelé au-dessus. Folioles arrondies au sommet, à bords ondulés. Fleurs longuement pédicellées,

bourgeon ellipsoïde. Ovaire finement pileux, stigmate pelté. Serait identique à la variété *comorensis* de *T. trichocarpa* Engl. (1931).

T. afzelii, Engl. [64, 65, 90, 143, 270].

Pétiole 1,5-2,5 cm. Folioles pétiolulées oblancéolées, acuminées au sommet, cunéiformes à la base. Nombreuses nervures secondaires, nombreuses poches à essence. Fruit jaune-rougeâtre 1,5 × 0,8 cm, courbé, longuement pédicellé.

T. campestris, Engl. [65, 90, 270].

Pétiole de 1,5-3 cm, cannelé. Folioles oblancéolées elliptiques, 9 × 2 cm, graduellement acuminées au sommet, cunéiformes à la base, à nombreuses glandes à essence. Fleurs très petites.

T. sudanica, A. Chev. [23, 90, 270].

Pétiole grêle, cylindrique. Folioles à pétiole de 1 à 3 mm, lancéolées, cunéiformes à la base. Fleurs à pédicelle de 1 à 3 mm. Fruits à punctuations déprimées.

T. ferruginea, A. Chev. [23, 26].

Semble une variété de *T. sudanica* adaptée au climat sahélien. Folioles coriaces en forme de nacelle.

T. evodioides, Chiov. [67].

Pétiole 1,5-1,7 cm de long. Fleurs à pédicelle de 1 à 2,5 mm. Préfloraison imbriquée, du type 5 ; 5 à 6 étamines mais en raison de l'ovaire uniloculaire espèce maintenue dans le genre *Teclea*.

B. — *Fleurs sessiles* :

T. oubanguensis, Aubréville [23, 24].

Pétiole 4-6 cm de long, peu canaliculé. Folioles acuminées de 9-20 × 3-6 cm. Fleurs polygames, calice ciliolé. Fruit ovoïde de 8 × 6 mm.

II. — *Inflorescences axillaires ou terminales, rameaux et pétiole glabres. Fleurs sessiles* :

T. zenkeri, Engl. [65, 90, 143].

Pétiole de 3-4 cm de long. Folioles de 10-16 × 3,5-5,5 cm, acuminées, cunéiformes à la base et pétiolées. Fruit 1,2 × 0,5 cm.

T. welwitschii, Verd. [270] [= *Zanthoxylon welwitschii*, Hiern [133]].

Pétiole cannelé. Folioles pétiolées 7-20 × 2-7 cm. Fleurs agglomérées, stigmaté pelté. Fruit 0,7 × 0,5 cm.

T. nobilis, Delile [229] [= *Tod. nobilis*, Hooker f. [190]].

Pétiole grêle, de 2 à 5 cm de long, canaliculé. Folioles elliptiques lancéolées 7-18 × 2-4,5 cm arrondies au sommet, cunéiformes à la base, pétiolulées. Inflorescences en panicules. Fruit de 6 × 4 mm, rouge vif.

B. — ESPÈCE A UNE, DEUX OU TROIS FOLIOLES.

Pétiole non ailé, rameaux et pétiole glabres, inflorescences axillaires fleurs sessiles.

T. natalensis, Engl. [92] [= *Tod. natalensis*, Sond. [237]].

Pétiole articulé au point d'insertion des folioles, grêle, canaliculé 0,5 à 2,5 cm de long. 1 à 3 folioles oblancéolées 4-10 × 1,5-4 cm, coriaces, glabres, brillantes. Fleurs sessiles. Ovaire noir, style court, stigmaté pelté.

C. — ESPÈCES A UNE SEULE FOLIOLE.

Pétiole non ailé, rameaux et pétiole glabres, inflorescences axillaires.

I. — Fleurs pédicellées :

T. ngamensis, Engl. ex Verd. [269] [= *Vepris ngamensis*, Verd.].

Pétiole canaliculé au-dessus, 2-3 cm de long. Folioles largement elliptiques, 14 × 6 cm, brusquement acuminées. Nombreuses petites glandes fines et visibles, 7 étamines dont trois grandes et quatre petites.

T. viridis, Verd. [270].

Pétiole canaliculé à la base des feuilles, 0,5 à 1 cm de long. Folioles arrondies ou légèrement rétrécies, 5-12 × 2-4,5 cm. Fruit 0,7 cm.

T. gosweileri, Verd. [270].

Pétiole cannelé. Folioles de 14 × 5 cm, acuminées, cunéiformes à la base.

II. — *Fleurs sessiles ou subsessiles* :

T. simplicifolia, Engl. [90, 270] [= *Tod. simplicifolia*, Engl. [88, 89]].

Pétiole robuste, 0,5-1 cm de long. Folioles obovales arrondies au sommet, 4-10 × 2-5 cm.

T. eugenifolia, Engl. [90] [= *Tod. engenifolia*, Engl. [88]].

Semble une variété de la précédente à folioles plus petites.

T. unifoliolata, Bail. [25] [= *Comoroa pisocarpa*, Oliv. [142]].

Pétiole de 1,5 cm de long. Folioles lancéolées, longuement acuminées, cunéiformes à la base 12 × 4 cm, glandes à essence non visibles.

T. punctata, Verd. [270].

Feuilles sessiles ou subsessiles. Fleurs femelles et fruits inconnus mais nous le classons dans le genre *Teclea* à cause de sa variété *ambrensis* [202] qui est très bien définie et aurait des feuilles plus petites que l'espèce type.

TRAVAUX PERSONNELS.

ÉTUDE MORPHOLOGIQUE.

I. — *Teclea sudanica*, A. Chev.

Le *Teclea sudanica*, A. Chev., est un arbuste de 1 à 3 mètres de haut [64] ou un arbrisseau buissonnant [23] vivant à l'état endémique au Soudan français. Il est peu abondant sauf à Boulouli dans le massif gréseux compris entre Toukouto et Kita. On le rencontre aussi dans les savanes rocheuses de la zone soudanaise de la Haute Volta (rochers de Fô, près de Bobo-Dioulasso) [64].

L'arbuste est connu sous le nom de « Bara » en malinké, de « Deamba-bouloum-bali » en bambara ; et de « Kinkélibah » en bambara de Kita. Ce qui fait qu'on appelle communément la drogue « Kinkélibah de Kita » ou de « Boulouli ».

Il est à remarquer que ce dernier nom vernaculaire est fâcheux pour la désignation de la drogue, en effet il expose à des confusions avec les drogues fournies par divers *Combretum* notamment *C. micranthum*, G. Don.

Des feuilles et des tiges, récoltées par le Prof. P. JAEGER sur les pentes du mont Nimba (Fouta-Djalon) étaient parvenues au laboratoire en 1956 (Lot I). D'autres échantillons, envoyés par M. MOULINIÉ furent reçus en 1959 (Lot II).

LES FEUILLES. — L'espèce est caractérisée par ses feuilles composées trifoliolées, rarement réduites à deux folioles, pétiolées, glabres, de couleur vert jaunâtre. Le pétiole peut atteindre jusqu'à 4 cm de long il est grêle, cylindrique et glabre.

LES FOLIOLES. — Elles sont nettement plus petites que celles des espèces voisines comme *T. afzelii*, Engl., lancéolées, brusquement acuminées au sommet et cunéiformes à la base atténuées en un pétiole court de 2 à 3 mm, canaliculé au-dessus [64]. Elles mesurent de 4 à 10 cm de long sur 1,6 à 3,5 cm de large. Elles présentent une nervation pennée, la nervure médiane est saillante sur la face inférieure, légèrement déprimée sur la face supérieure. Les nervures secon-

daïres se détachent sous un angle de 60° environ et s'anastomosent sur le bord du limbe en un fin réticulum simulant une nervure marginale.

Ces folioles sont très odorantes, leur parenchyme est rempli de poches sécrétrices à essence qui sont visibles par transparence à l'œil nu. Leur saveur est piquante et très amère.

LA TIGE. — De 3 à 5 mm de diamètre, elle présente une écorce grise, et un cylindre central jaune clair. L'écorce a une face externe finement réticulée et de couleur grise et une face interne brun cannelle pâle ; la cassure est nette et courte.

LES INFLORESCENCES. — Ce sont des très petites grappes axillaires de 1 à 2 cm de long. Elles sont pauciflores et dioïques [92].

Les fleurs sont très petites, glabres, à pédicelle de 1 à 3 mm, tétramères, à bourgeon globuleux. Le calice est formé de quatre sépales ovoïdes, arrondis, persistants, finement ciliolés sur les bords. La corolle a quatre pétales un peu plus longs que les sépales.

Chez la fleur mâle l'androcée est composé de quatre étamines autour d'un ovaire rudimentaire.

Chez la fleur femelle l'ovaire est globuleux, sphérique et glabre, entouré de quatre staminodes.

II. — *Teclea grandifolia*, Engl. (fig. 1 et 2).

Le *Teclea grandifolia*, Engl., [90] a été décrit en 1897 par A. ENGLER ; c'est un arbrisseau de 3 à 6 mètres de haut que l'on rencontre parfois en abondance sur les lisières des forêts denses et humides, de la Sierra Léone au Cameroun. On le trouve surtout en Côte d'Ivoire : (Groumania [23], Forêt de Divo, bas Sassandra [65]). On le signale en outre : au Cameroun (Johan-Albrechts), en Rhodésie (aux monts Chimanimani — SWYNERTON), en Angola (Galungo-alto, Sierra alto queta — WELWITSCH).

Jeunes tiges, écorces de tronc, écorces de racines, fruits et feuilles ont été récoltés en Côte d'Ivoire sur les rochers de Brafoédi par la mission BOUQUET-DEBRAY en 1958 et 1959.

LES FEUILLES. — Echantillons récoltés en Janvier 1958 et expédiés à l'état frais par voie aérienne. D'autres échantil-

lons de plante sèche de même origine parvinrent au laboratoire dans le courant de l'année suivante.

Les feuilles sont trifoliolées, rarement difoliolées, la foliole centrale est plus grande que les deux latérales. Elles sont d'un



FIG. 1. — *Tectea grandifolia*, Engl. Rameau fleuri.
(grandeur naturelle).

beau vert. Le pétiole a de 3 à 7,5 cm de long, il est légèrement ailé sur les bords, élargi au sommet, cannelé au-dessus et légèrement et finement pubescent.

LES FOLIOLES. — Oblongues, lancéolées, acuminées, se terminent par une pointe mousse triangulaire et sont cunéiformes à la base. Elles peuvent avoir de 7 à 19 cm de long



FIG. 2. — *Teclea grandifolia*, Engl. Feuilles.
(réduit au 1/3).

sur 2,5 à 7 cm de large. Elles sont courtement pétiolulées (3 à 5 mm), parfois subsessiles (Fig. 3).

Les folioles à l'état frais ressemblent aux feuilles de *Citrus*, elles sont brillantes, lisses et de consistance ferme sur leur

face supérieure, rugueuse sur leur face inférieure en raison des nervures saillantes. Les folioles sèches conservent toujours leur belle couleur verte mais deviennent friables. De la nervure médiane se détachent sous un angle de 60° des ner-



FIG. 3. — Foliole de *Teclea grandifolia*, Engl.
(grandeur naturelle).

vures latérales bien visibles et qui s'anastomosent sur le bord du limbe en simulant une nervure marginale. Les folioles à l'état frais ont une odeur agréable, mais à l'état sec, elles sont

peu odorantes. Par transparence on ne distingue pas les glandes sécrétrices à essence. Elles ont une saveur très amère et leur poudre est irritante pour la gorge.

LES JEUNES TIGES. — Elles sont sarmenteuses, vertes à l'état jeune, devenant vert jaunâtre, leur surface est finement réticulée et montre des petites lenticelles de couleur blanchâtre (Fig. 4).

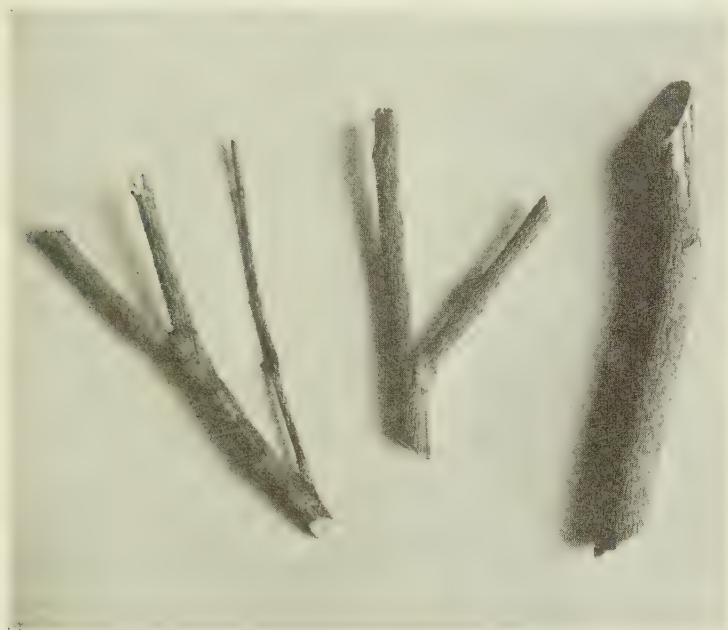


FIG. 4. — Jeunes rameaux et tiges de *Teclea grandifolia*, Engl.

La face interne des écorces des jeunes tiges est d'un jaune intense. Le cylindre central est de couleur jaune. Le bois est dur.

LES ÉCORCES DE TRONC. — 2 lots récoltés en Côte d'Ivoire par la Mission BOUQUET-DEBRAY parvenus à l'état sec au laboratoire en Juin et Octobre 1958 (Fig. 5).

Elles forment des plaques allongées de couleur verdâtre, riches en chlorophylle à l'état jeune ; le suber est mince, la face interne est lisse et de couleur brun-cannelle, la cassure est nette et courte. La face externe est couverte de lenticelles

blanchâtres. Souvent on observe une couleur jaune verdâtre de la surface interne en raison de la forte adhérence du cylindre central qui s'arrache en même temps que les écorces.

La saveur est nettement amère et la poudre est irritante et sternutatoire.



FIG. 5. — Ecorces de tronc de *Teclea grandifolia*, Engl (grandeur naturelle).

RACINES ET ÉCORCES DE RACINE (Fig. 6 et 7). — Plusieurs lots récoltés en Côte d'Ivoire en 1958 parvinrent au laboratoire ; ils comprenaient quelques racines de petites tailles (0,8 à 2 cm de diamètre), leur écorce, de couleur brun clair, est couverte de lenticelles blanchâtres et beaucoup plus grandes que celles des écorces de tronc. La face interne des écorces de racine est souvent d'un jaune intense à l'état frais, virant au brun cannelle par vieillissement. La saveur est très amère, la mastication provoque l'anesthésie du bout de la langue en laissant une sensation de picotement. Le cylindre central est de couleur jaune, le bois est dur. La poudre d'écorces de racine est irritante et sternutatoire.



FIG. 6. — Racines de *Teclea grandifolia*, Engl.

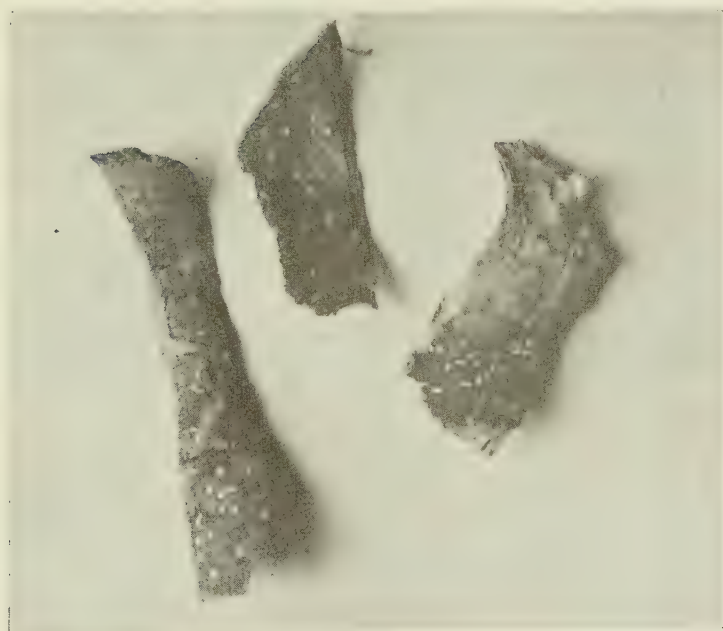


FIG. 7. — Ecorces de racines de *Teclea grandifolia*, Engl.

LES INFLORESCENCES. — Ce sont de courts panicules axillaires, finement pubescents, pouvant atteindre jusqu'à 5 cm de long, comprenant des petites fleurs pédicellées, unisexuées (Fig. 8).



FIG. 8. — *Teclea grandifolia*, Engl. Inflorescences.
(grandeur naturelle).

Les fleurs mâles sont courtement pédicellées, les boutons floraux sont globuleux. Le calice cupuliforme est très réduit, glabre, à 4 lobes très courts, de couleur vert pâle. La corolle

de quatre pétales oblongs d'environ 2,5 mm de long, glabres, est de couleur jaune pâle. L'androcée est composé de quatre étamines à filet plat d'environ 5 mm, de long et à anthères volumineuses médifixes ou basifixes. L'ovaire est rudimentaire et pubescent.

Les fleurs femelles ne se différencient des fleurs mâles que par la présence des staminodes, et d'un ovaire globuleux, pubescent, uniloculaire, à stigmate large, pelté. L'ovaire est de couleur rouge vif.

LES FRUITS. — Parvenus à l'état frais au laboratoire. Récoltés par la Mission BOUQUET-DEBRAY en mai 1958 et mai 1959 sur les rochers de Brafouédi en Côte d'Ivoire (Fig. 9).

Le fruit est de couleur rouge orangé, ovoïde, mesurant de 0,8 à 1 cm sur 0,5 à 0,8 cm. Il est courtement pédicellé. Le pédicelle mesure 1 à 3 mm de long. C'est une drupe à épicarpe charnu, le mésocarpe est fibreux et l'endocarpe forme une pellicule très mince autour de la graine unique de couleur verte. Il présente des ponctuations saillantes. Il a une odeur agréable, sa saveur est amère et sa mastication provoque l'anesthésie du bout de la langue, et une sensation de picotement.



FIG. 9. — *Teclea grandifolia*, Engl. Feuilles et fruits.
(réduit au 1/2).

CHAPITRE II.

ÉTUDE ANATOMIQUE.

I. — *Teclea sudanica*, A. Chev.

FOLIOLES. — Des coupes ont été pratiquées au niveau de la nervure médiane, saillante seulement sur la face inférieure (Fig. 10 et 11).

LA NERVURE. — La face supérieure ou ventrale a un épiderme cutinisé, glabre, au dessous duquel on trouve un paren-

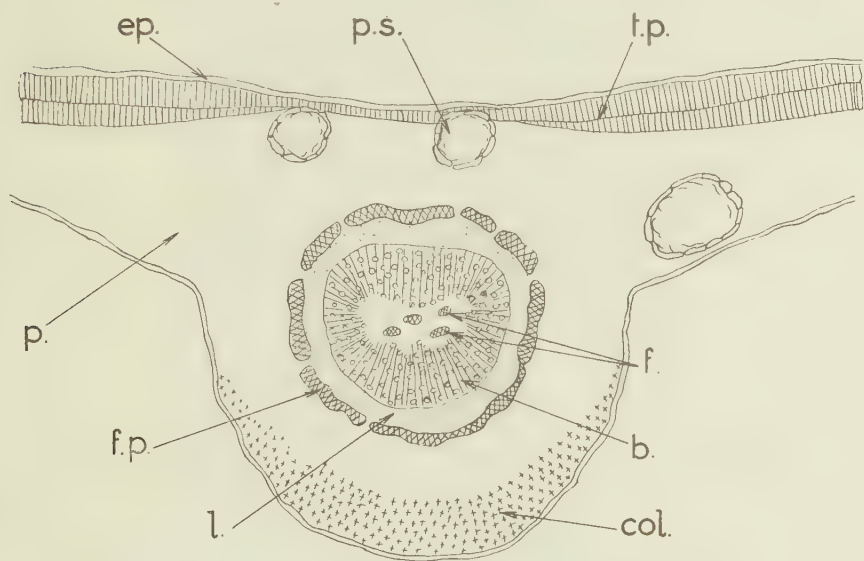


FIG. 10. — Coupe transversale d'une feuille de *Teclea sudanica*, A. Chev.
Schéma.

chyme palissadique, interrompu par des poches schizolysigènes à essence.

La face inférieure ou dorsale a un épiderme aussi cutinisé que celui de la face supérieure et riche en stomates. Sous cet

épiderme le parenchyme général est composé de cellules collenchymateuses laissant entre elles des méats, puis de cellules à parois minces, riches en amidon et en prismes et macles d'oxalate de calcium.

Il existe un arc libéro-ligneux fermé, en forme de roue, entouré de fibres péricycliques sclérifiées, formant un anneau presque continu sur la face dorsale et discontinu sur la face ventrale.

A l'intérieur de l'anneau ligneux, existe un parenchyme cellulosique qui contient des fibres scléreuses isolées.

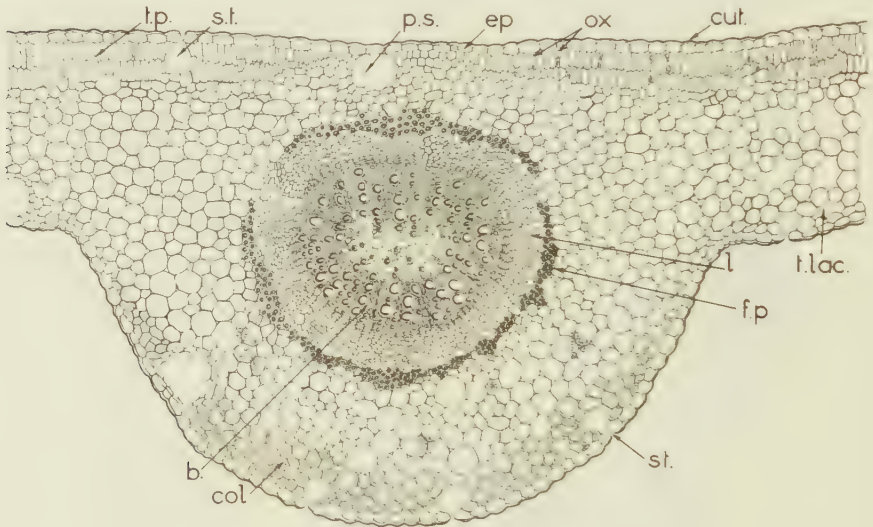


FIG. 11. — Coupe transversale d'une feuille de *Teclea sudanica*, A. Chev.
Détail.

cut., cuticule ; ep., épiderme ; st., stomate ; t.p., tissu palissadique ; p.s., poche sécrétrice ; p., parenchyme ; t.lac., tissu lacuneux ; col., collenchyme ; l., liber ; f.p., fibres péricycliques ; b., bois ; f., fibres.

Le limbe. — Au niveau du limbe les épidermes sont fortement cutinisés, glabres, le parenchyme palissadique à deux assises riches en prismes d'oxalate de calcium, surmonte un tissu peu lacuneux.

Des grosses poches sécrétrices sont présentes dans la nervure et le limbe.

TIGE (Fig. 12). — Sur une coupe transversale d'une tige de 3 à 4 mm de diamètre nous distinguons de la périphérie

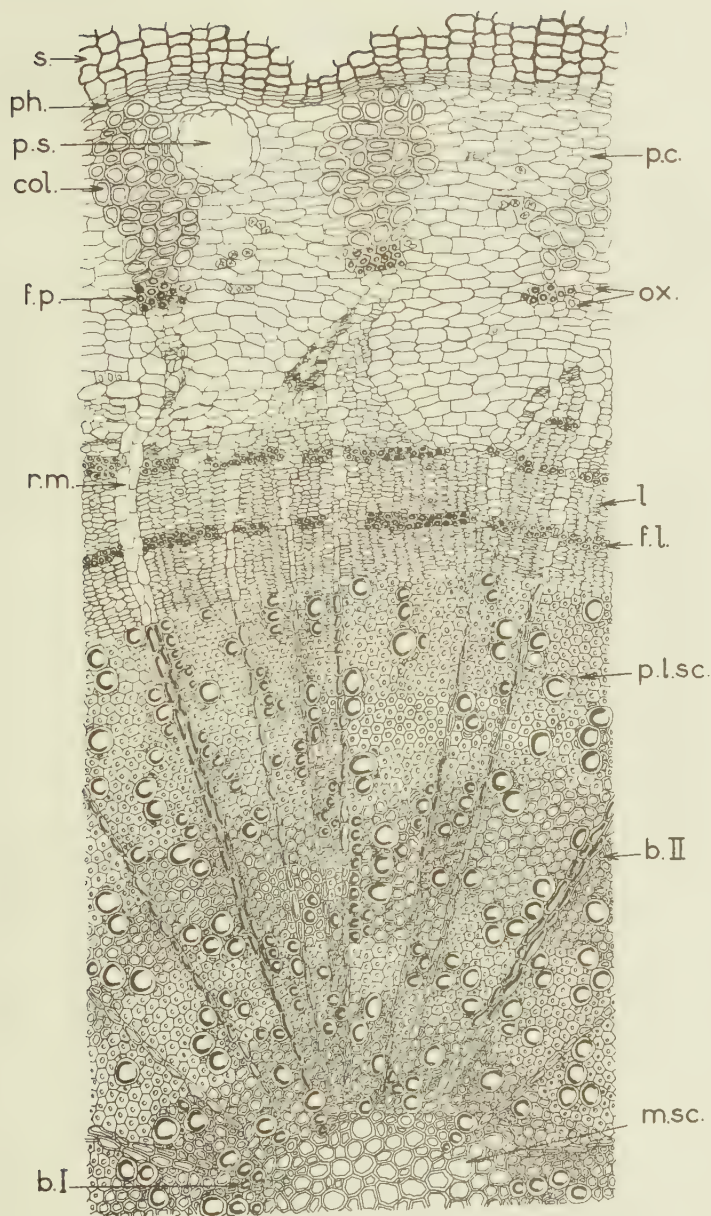


FIG. 12. — Coupe transversale d'un rameau de *Teclea sudanica*, A. Chev
s., suber ; ph., phelloderme ; p.c., parenchyme cortical ; p.s., poche
sécrétrice ; col., collenchyme ; f.p., fibres pericyclics ; l., liber ;
f.l., fibres libériennes ; r.m., rayons médullaires ; b.I, bois primaire ;
b.II., bois secondaire ; p.l.sc., parenchyme ligneux sclérifié ; ox., oxalate
de calcium ; m.sc., moelle sclérifiée.
(grossissement 80 diam.).

vers le centre : trois ou quatre assises de suber formé de cellules cubiques, un phelloderme composé de trois assises de cellules cellulósiques de forme rectangulaire.

Le parenchyme cortical, réduit, est formé de cellules allongées tangentiellement, à parois minces, riches en amidon et en prismes d'oxalate de calcium. On rencontre dans le prolongement des cônes libériens des plages de collenchyme. On y trouve aussi des volumineuses poches à essence.

Le système libéro-ligneux continu est coupé par des rayons médullaires unisériés, quelquefois bisériés, s'évasant dans le parenchyme cortical et séparant des cônes libériens pointus, coiffés par de petits amas de fibres péricycliques cristalligènes. Le liber renferme quelques strates de fibres déjà signalées par BALANSARD et MERCIER [26] disposées en cercles concentriques et des prismes d'oxalate de calcium. Le bois est constitué par un parenchyme lignifié, à cellules à lumen étroit, dans lequel sont disposés des vaisseaux d'assez grande taille, ponctués et cloisonnés.

La moelle est réduite, sclérifiée, à cellules à parois striées et remplies d'amidon.

II. — *Teclea grandifolia*, Engl.

FOLIOLES. — Des coupes transversales ont été faites au niveau de la nervure médiane (Fig. 13 et 14).

La nervure. — Elle est beaucoup plus saillante sur la face inférieure que sur la face supérieure. L'épiderme de la face ventrale est cutinisé ainsi que celui de la face dorsale qui présente des stomates.

L'arc libéro-ligneux est fermé et triangulaire, il est entouré par un cercle de fibres péricycliques presque continu sur la face supérieure, discontinu sur la face inférieure.

Au centre, le parenchyme est entièrement cellulósique et ne renferme pas de fibres scléreuses comme l'espèce précédente.

Le limbe : au niveau du limbe les épidermes sont cutinisés, glabres ; le tissu palissadique à deux assises de cellules sans oxalate de calcium, surmonte un parenchyme peu lacuneux. Des poches sécrétrices, de taille nettement inférieure à celles rencontrées dans *T. sudanica*, sont présentes dans le limbe et la nervure.

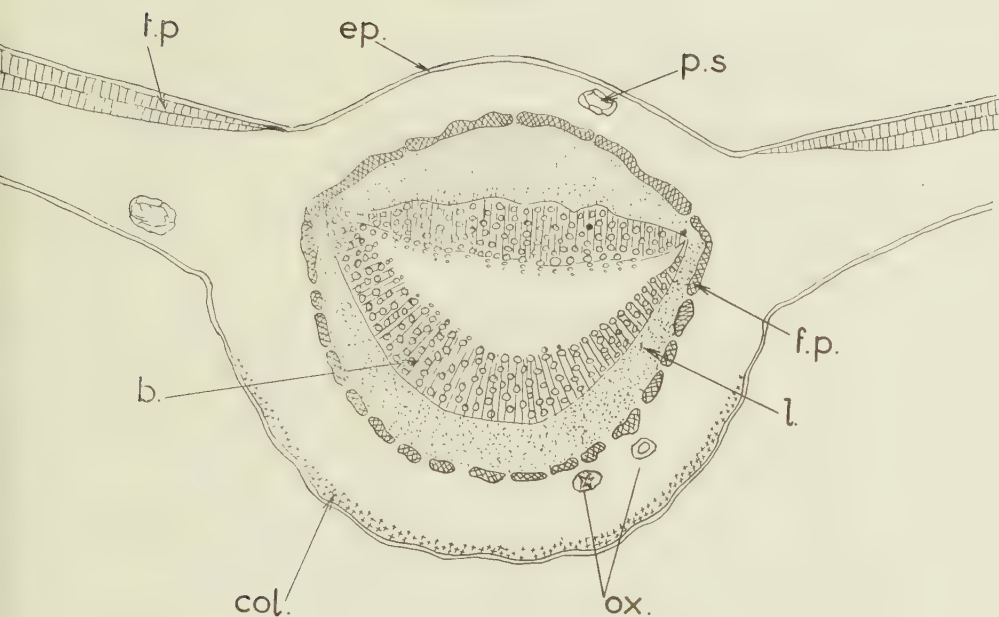


FIG. 13. — Coupe transversale d'une feuille de *Teclea grandifolia*, Engl.
Schéma.

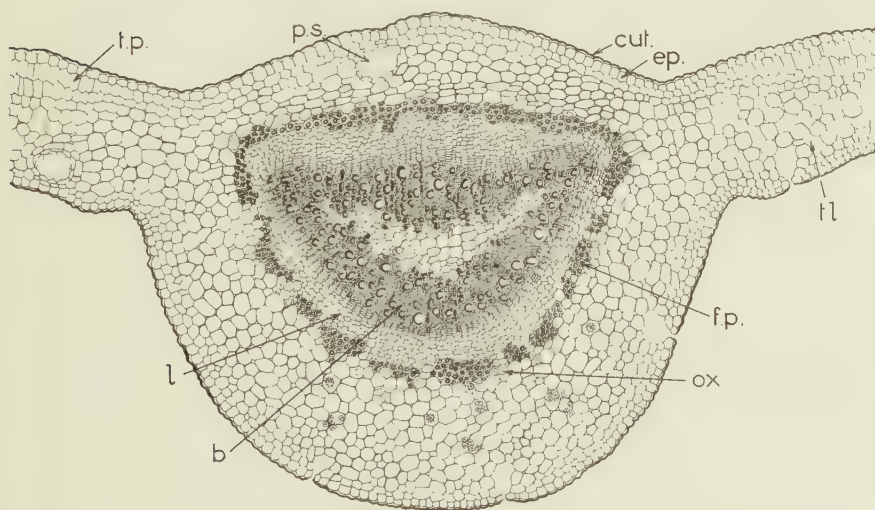


FIG. 14. — Coupe transversale d'une feuille de *Teclea grandifolia*, Engl.
Détail.

cut., cuticule ; ep., épiderme ; t.p., tissu pallissade ; p.s., poche sécrétrice ; tl., tissu lacuneux ; col., collenchyme ; ox., oxalate de calcium ; f.p., fibres péricycliques ; l., liber ; b., bois.

(Le collenchyme dans cette espèce est représenté par une ou deux assises, absentes dans certains échantillons).

PÉTIOLE. — Le pétiole, biconvexe, est aplati sur la face supérieure en forme d'aile.

La face ventrale est bosselée et comporte des gouttières correspondant aux canalicules du pétiole. Elle a un épiderme légèrement cutinisé et renferme de nombreux poils tecteurs coniques unicellulaires, à parois épaissies.

La face dorsale a un épiderme plus cutinisé et peu riche en poils tecteurs.

Le système libéro-ligneux est grossièrement triangulaire.

Le parenchyme fondamental est constitué par des cellules arrondies, renfermant quelques prismes d'oxalate de calcium. A signaler quelques fibres péricycliques plus nombreuses sur la face supérieure que sur la face inférieure et quelques petites poches sécrétrices.

TIGE. — Une coupe transversale d'une tige de 5 à 6 mm de diamètre montre de l'extérieur vers l'intérieur : un suber assez épais à cellules cubiques régulières ;

— un phelloderme formé de cellules régulières, à parois minces, rectangulaires ;

— un parenchyme cortical cellulosique, plus important que celui de *T. sudanica*, formé de cellules allongées tangentiellement, contenant de l'amidon et quelques prismes d'oxalate de calcium, on y rencontre aussi de petites poches sécrétrices à essence.

Le cylindre central est coupé par des rayons médullaires unisériés, quelquefois bisériés, s'évasant en découpant des cônes libériens, surmontés par des amas de fibres péricycliques cristalligènes à lumen étroit. Le liber est régulier avec des cellules épaissies et de très nombreux prismes d'oxalate de calcium. On note l'absence de fibres libériennes rencontrées dans *T. sudanica*. Le bois est formé d'un parenchyme ligneux composé de petites cellules lignifiées, fortement épaissies, à lumen étroit, où sont disposés régulièrement des vaisseaux ponctués et cloisonnés. La moelle assez réduite est sclérifiée.

ECORCE DE TRONC. — Une coupe d'une écorce de tronc de 3 mm d'épaisseur montre : un suber à cellules cubiques ;

un phelloderme formé de cellules à parois minces ;

— un parenchyme cortical cellulosique renfermant quelques amas de cellules scléreuses, et des fibres péricycliques cristalligènes.

Le liber présente une alternance de strates de fibres, de parenchyme libérien normal et de kératenchyme (tissu écrasé) surtout dans les zones externes. On y rencontre de nombreuses cellules à oxalate de calcium en prismes.

RACINE. — Une coupe transversale d'une racine de 4 mm de diamètre montre de l'extérieur vers l'intérieur (Fig. 15) :

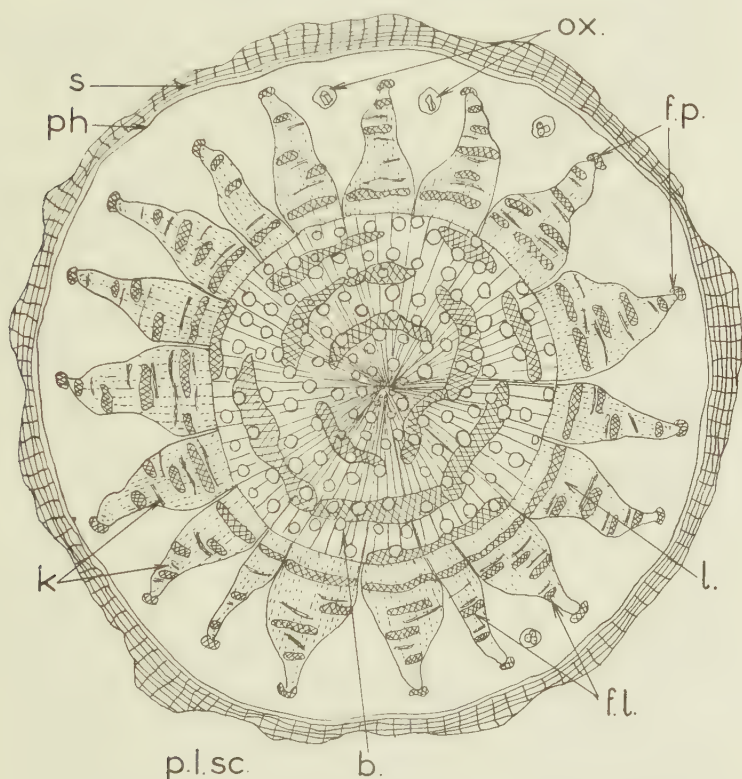


Fig. 15. — Coupe transversale d'une racine de *Teclea grandifolia*, Engl. s., suber ; ph., phelloderme ; ox., oxalate de calcium ; f.p., fibres péri-cycliques ; l., liber ; f.l., fibres libériennes ; k., kératenchyme ; b., bois ; p.l.sc., parenchyme ligneux sclérifié. (grossissement 25 diam.).

Un suber mince, un phelloderme réduit à cellules écrasées, un parenchyme cortical mince à cellules allongées tangentiellement, renfermant de l'amidon et des prismes d'oxalate de calcium. On y rencontre aussi des fibres péri-cycliques cristalligènes et des amas de cellules scléreuses.

Le cylindre central est très volumineux, il est coupé par des rayons médullaires uni ou bisériés séparant des cônes libériens minces et effilés, surmontés de fibres scléreuses cristalligènes. Le liber présente une alternance de strates de fibres cristalligènes, de kératenchyme et de parenchyme normal.

Le bois, très développé, (2/3 de la racine), montre une alternance de cellules à lumen étroit et de fibres cristalligènes et de vaisseaux courts cloisonnés et ponctués.

ECORCE DE RACINE. — Une coupe d'une écorce de 3 à 4 mm d'épaisseur montre de l'extérieur vers l'intérieur (Fig. 16) :

- un suber à cellules épaisses ;
- un phelloderme à trois assises de cellules écrasées ;
- le parenchyme cortical, à cellules à parois minces, allongées tangentiellement, contient des amas de cellules scléreuses, des fibres cristalligènes et des cellules à amidon et prismes d'oxalate de calcium.

Le liber montre une alternance de kératenchyme, de parenchyme libérien normal et des fibres cristalligènes. Les rayons médullaires sont uni ou bisériés.

Dissociation des éléments histologiques du bois.

Nous avons employé la méthode de G. L. FRANKLIN [100] : un morceau de 1 cm de long est fendu en éclats d'environ 2×2 mm qui sont mis à bouillir dans l'eau jusqu'à saturation. Après refroidissement dans un tube à bouchon vissé, on immerge dans un mélange à parties égales (environ 15 ml) d'acide acétique cristallisable et d'eau oxygénée à 20 volumes. On bouche hermétiquement et porte à l'étuve à 60°C.

Après 48 heures, les morceaux de bois sont prélevés et plongés dans un tube dans un peu d'eau distillée. Par simple agitation, on obtient une grande quantité de fibres dissociées. On monte directement entre lame et lamelle ou dans une goutte de réactif de MANGIN (chlorure de calcium iodé) qui donne aux fibres une coloration brun foncé et à la cellulose une coloration violette.

I. — *Teclea sudanica* (Fig. 17) :

Les fibres de cette espèce sont minces, effilées aux deux bouts et à lumen étroit ; leur longueur est comprise entre 0,38

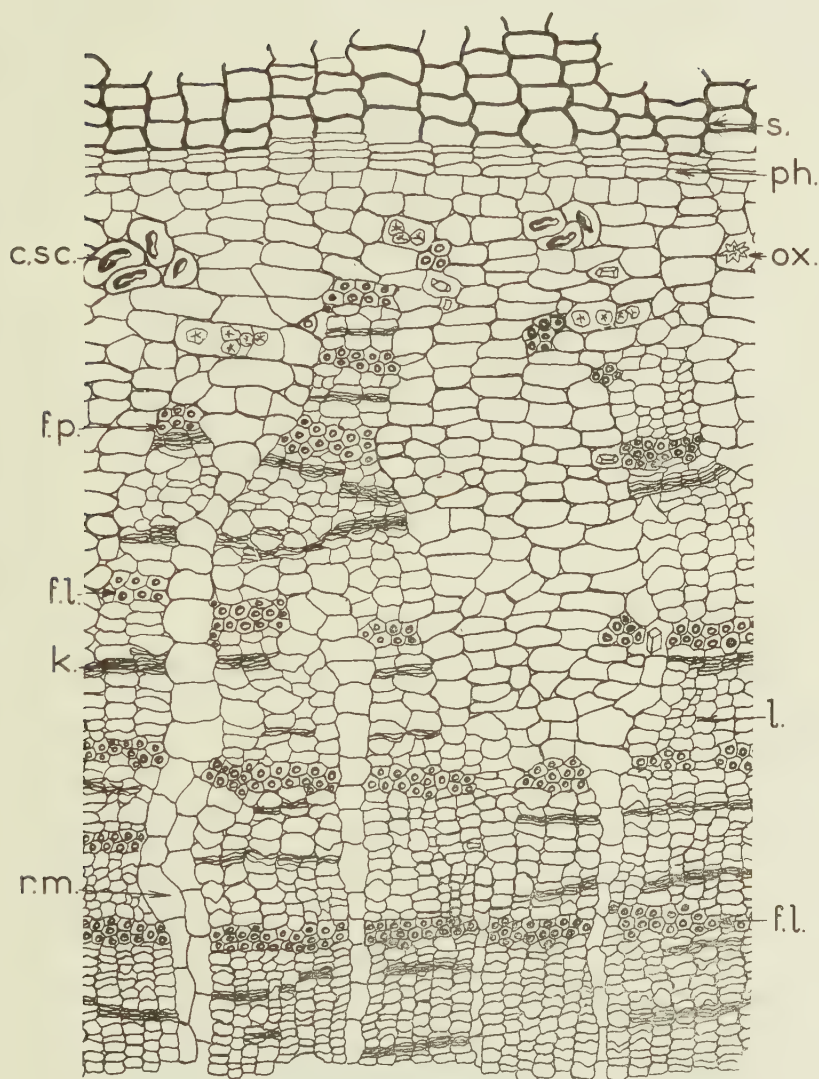


FIG. 16. — Coupe transversale d'une écorce de racine
de *Tectea grandifolia*, Engl.

s., suber ; ph., phelloderme ; c.sc., cellules scléreuses ; ox., oxalate de calcium ; f.p., fibres péricycliques ; l., liber., ; f.l., fibres libériennes ; k., kératenchyme ; r.m., rayons médullaires.
(grossissement 40 diam.).

et 0,9 mm. Les vaisseaux conducteurs sont ponctués, cloisonnés et de 0,03 mm de diamètre.



FIG. 17. — *Teclea sudanica*, A. Chev.

II. — *Teclea grandifolia* (Fig. 18) :

Les fibres sont plus petites et leur taille est comprise entre 0,3 et 0,6 mm, elles sont également effilées aux deux bouts. Les vaisseaux ont un diamètre de 0,03 mm, ils sont cloisonnés et ponctués.

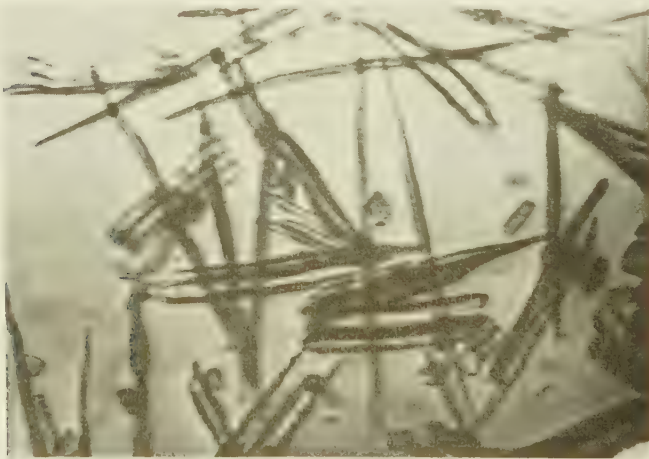


FIG. 18. — *Teclea grandifolia*, Engler.
Dissociation des éléments histologiques du bois
(grossissement 100 diam.).

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE CHIMIQUE.

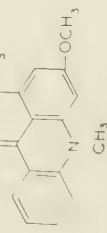
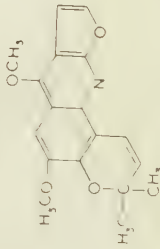
TRAVAUX ANTÉRIEURS.

ALCALOIDES DÉJÀ ISOLÉS CHEZ LES RUTACÉES.

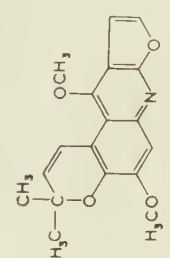
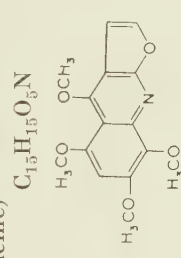
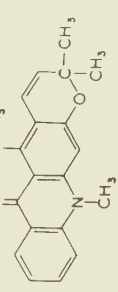
Parmi les substances retirées des Rutacées, les alcaloïdes paraissent, d'après les recherches récentes, être les constituants les plus intéressants. C'est pourquoi nous avons cru bon de dresser une liste aussi complète que possible des bases isolées jusqu'ici, ce travail était nécessaire pour savoir si les corps séparés par nous étaient nouveaux ou se retrouvaient dans d'autres espèces.

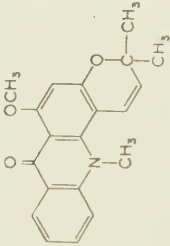
A l'heure actuelle 106 alcaloïdes bien définis ont été retirés de 52 espèces de Rutacées appartenant à 24 genres, plus de la moitié font partie de la sous-famille des *Rutoïdées* (12 genres et 36 espèces). On rencontre aussi, des représentants de la sous-famille des *Toddalioidées* (7 genres et 9 espèces). Les *Flindersioidées* et les *Aurantioidées* ne sont représentées chacune que par 2 genres comportant respectivement 4 et 3 espèces.

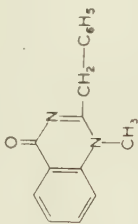
Parmi ces alcaloïdes, beaucoup ont le noyau de la quinoléine, de l'isoquinoléine et de l'acridone. On rencontre aussi des alcaloïdes à noyau indole.

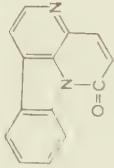
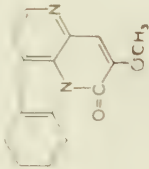
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{res} de la Base	Sels
ACRIDONE (1-hydroxy-2,3-diméthoxy-10-méthyl)	<i>Evodia xanthoxyloides</i> , F. Muell. [140] <i>E. alata</i> , F. Muell.	$C_{16}H_{15}O_4N$	F = 176°-7°	
ACRIDONE (1,2,3-triméthoxy-10-méthyl)	<i>Evodia alata</i> , F. Muell. (feuilles) [103, 141]	$C_{17}H_{17}O_4N$	F = 168°-5-170°	
ACRIDONE (2,4-diméthoxy-10-méthyl)	<i>Acronychia baueri</i> , Schott (feuilles) [161]	$C_{16}H_{15}O_3N$ 	F = 163°-4° U.V. max : [40] 380 - 315 - 289,5 267 - 261 - 250 mμ	B.HCl = 135°-6° (déc.) picrate = 205°-7° [160]
ACRONIDINE	<i>Acronychia baueri</i> , Schott (feuilles) [161]	$C_{17}H_{17}O_4N$ 2 (OCH ₃) (CH ₃) 	F = 151°-3° α D = 0°	B.HCl = 180° et 320° picrate = 216°-8° (déc.)

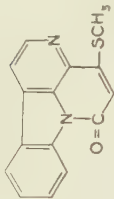
141

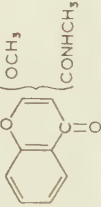
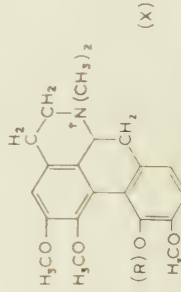
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
ACRONIDINE (suite)		ou 		
ACRONYCIDINE	<i>Acronychia baueri</i>, Schott (feuilles, écor- ces) [160, 161, 138] <i>Evodia xanthoxy- loides</i>, F. Muell. [138] <i>Melicope fareana</i>, F. Muell. (feuilles et écorces) [222, 159]	(4, 5, 7, 6-tétraméthoxy furo(2',3'-2,3) quinoléine)  $C_{15}H_{15}O_5N$	F = 135°-7° U.V. max : 3460 et 2560 mμ [α]_D = 0°	B.HCl = 120°-1° (déc.) picrate = 181°-5-2°5 der. acétylé = 133°-5- 4°5 der. benzoylé = 142°-5- -3°5
ACRONYCINE	<i>Acronychia baueri</i>, Schott (écorces) [38, 138, 160, 161]	 $C_{20}H_{19}O_5N$ (OCH₃)	F = 174°-5° [138] U.V. max : [40] 3920 - (3760) (3090) - 2930 2810 mμ	B.HCl = 125°-130° (déc.) picrate = 150°-4° sulfate = 158°-9°

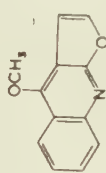
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
ACRONYCINE (suite)		ou  [39]		
AEGELENE = γ FAGARINE [50]	<i>Aegle marmelos</i> , Cor- rea 61 (écorces)	$C_{14}H_{10}O_2N_2$ O_2CH_2 ou $(N-CH_3)$	F = 248°-50° U.V. max : 248 - 278 - 328 mμ	picrate = 244°-6° iodométhylate = 266° (déc.)
ANGOLINE	<i>Fagara angolensis</i> , Engl. (écorces) [193, 194]	$C_{22}H_{21}O_4N$ 2 (OCH_3)	F = 209° U.V. max : 2280 - 2820 - 3060 mμ	B,HCl = 267°-8° picrate = 238°-9°
ANGOLINE	id. [193, 194]	$C_{24}H_{23}O_6N$ 2 (OCH_3)	F = 270° U.V. max : 2320 - 2740 - 2880 - 3290 mμ	B,HCl = 299° picrate = 278°-280°
ARBORINE	<i>Glycosmis arborea</i> , Correa (feuilles) [51]	$C_{16}H_{14}O N_2$ base tertiaire 2-benzyl-1-méthyl-4-quinazoline	F = 151°-2° [48]	B,HCl = 215° B,HBr = 75°-6° B,HI = 95°-6° picrate = 172°-3° picrolonate = 171°

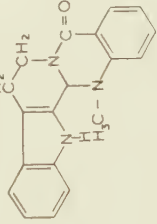
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
ARBORINE (suite)		 [49]		iodométhylate = 126°-7° styphnate = 194°-5° nitrate = 116°-7°
ARBORININE	id. [48, 51]	$C_{16}H_{15}O_4N$	F = 172°	
ARTARINE	<i>Zanthoxylum senegalense</i> , D.C. [111, 112, 252] <i>Fagara xanthoxylodes</i> , Lam. [195, 223]	$C_{293}H_{25}O_5N$ (O ₂ CH ₂)	F = 200°-202°	$Cl_6PtH_2B_2$ = 290° B, HCl = 233°-4° pierate = 234°-5°
BERBERINE	<i>Evodia mellifolia</i> , Benth. [201] <i>Phellodendron amurense</i> , Rupr. [154, 179] <i>Toddalia aculeata</i> , Pers. [201] <i>Zanthoxylum clavaherculis</i> , D. C. <i>(Z. cariboeum, Lam.)</i> [66]	$C_{20}H_{19}O_5N$ 2 (OCH ₃)	F = 160° (dec.)	B, HI = 145° [α] _D = 0° (OH ₂)

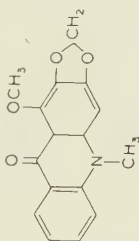
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{as} de la Base	Sels
CANADINE (1- α -chloro-méthylate)	<i>Zanthoxylum brachycanthum</i> , F. Muell. [152] <i>Z. macrophyllum</i> , Oliv. [113]	$C_{21}H_{24}O_4NCl, OH_2$	F = 262° (dec.) [α] _D = — 137° (OH ₂)	
CANTHINE-6-ONE	<i>Pentaceras australis</i> , Hook. f. (écorces) [129]	$C_{14}H_5ON_2$ 	F = 163°-4° U.V. max : 381 - 299 - 269 362 - 293 - 259 347 251 m μ	B.HCl = 244°-6° (dec.) picrate = 262°-4° iodométhylate = 271°-3°
CANTHINE (5-méthoxy-6-one)	<i>Pentaceras australis</i> , Hook. f. [183]	$C_{15}H_{10}O_2N_2$ (OCH ₃) 	F = 241°-5-2° [α] _D 0° (Cl ₃ CH c : 1,025) U.V. max : 372 - 298 - 259 354,5 - 290 - 246,5 339,5 - - 243 m μ	B.HCl = 206°-7° picrate = 242°-4° iodométhylate = 308°-9°

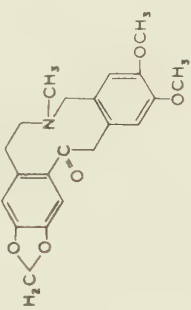
Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
CANTHINE- (4-méthylthio) 6-ONE	<i>Pentaceras australis</i> , Hook. f. [184]	$C_{15}H_{10}OSN_2$ 	$F = 252^{\circ}.3^{\circ}5$ $[\alpha]_D = 0^{\circ}$ $(Cl_3CH \text{ c} : 2,0)$ <i>U.V. max</i> : 380 - 306 - 253 362 - 294 - 239 350	iodométhylate = 100°
CASIMIROEDINE	<i>Casimiroa edulis</i> , Llave [1, 33, 217]	$C_{17}H_{24}O_5N$ (fruits) [86, 155]	$F = 222^{\circ}.3^{\circ}$ [217] <i>U.V. max</i> : [86] 218 et 281 m μ <i>I.R.</i> [86] 3360 (OH) 3100 (H mobile- NH) 1645 (CONR2) 1583 (aromati- que) 1498 et 740 cm ⁻¹ pka' = 5,5 [86] $[\alpha]_D = -33^{\circ}$ (aq) 1 % ClH [155]	chloro-Au = 90° sec : $145^{\circ}.8^{\circ}$ [217] picrate = $110^{\circ}.2^{\circ}$ [86] tétrabenzozate = 97° - 105° $[\alpha]_D = + 29^{\circ}$ (éthha- nol)

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{res} de la Base	Sels
CASIMIROINE	<i>Casimiroa edulis</i> , Llave [1, 155, 217] (écorces de racines) [144]	$C_{12}H_{11}O_4N$ (OCH_3) et ($N-CH_3$) 	[155] F = 202°-3° U.V. max : [155] 226 - 236 - 252 260 - 300 mμ	picrate = 193°-4° chloro-Au = 196°-8°
CHLOROXYLONINE	<i>Chloroxylon swietenia</i> , D. C. [178]	$C_{18}H_{11}O_3N(OCH_3)_4$	F = 182°-3° [α] _D ¹⁸ = -9°3	B.HCl = 95° B.HBr = 125° HAuCl ₄ B = 70°
CINNAMIDE N-méthyl-N (2-p- anisyl)	<i>Zanthoxylum cari- boeum</i> , Lam. [66] <i>Z. Clava-herculis</i> , D. C. (écorces) [152, 158]	$C_{19}H_{21}O_2N$	F = 76°	
CORYDINE (N-méthyl-iso)	<i>Fagara coco</i> (Gill) Engl. (écorces) [69]	 (x)		$R = H$ B.HCl = 217°-8° (déc.) [α] _D ²⁰ = 168°6 (c:0,22 OH2) [α] _D ¹⁶ = 146°3 (c:0,17 Cl3CH) B.HBr = 219° (déc.) [α] _D ¹⁷ = 148° (c:0,16 Cl3CH)

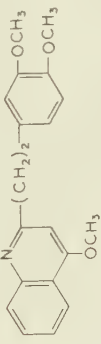
Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
DICTAMNINE	<i>Casimiroa edulis</i> , LLave (écorces) [144]	$C_{12}H_9O_2N$ (OCH_3) 	<i>U.V. max</i> : [144] 236 - 309 - 328 mμ <i>F</i> = 132°-3° [144]	<i>B.HCl</i> = 195° [21, 254] chloro-Pt [253] <i>F</i> > 250°
	<i>Dictamnus albus</i> , L. [253, 254] var. <i>turkestanicus</i> [157] <i>Evodia littoralis</i> , Endl. (feuilles et écorces) [71] <i>Skimmia repens</i> , Nakai (fruits) [21, 189]			
EDULEINE	<i>Casimiroa edulis</i> , LLave (écorces) [144]	$C_{17}H_{15}O_2N$ (OCH_3) ($N-CH_3$)	<i>F</i> = 200°-1° <i>U.V. max</i> : 250 - 316 mμ (Cl_3CH) λ <i>max</i> (Cl_3CH) 6,09 - 6,15 - 6,20 6,26 et 6,35 μ	picrate = 191°-2°
EDULINE	<i>Casimiroa edulis</i> , LLave (fruits) [155]	$C_{17}H_{15}O_2N$ (OCH_3)	<i>F</i> = 187°-8° <i>U.V. max</i> : 256 - 336 - 350 mμ (Cl_3CH)	picrate = 225°-7° perchlorate = 250°-2°
EDULININE	<i>Casimiroa edulis</i> , LLave (écorces) [144]	$C_{16}H_{21}O_4N$ (OCH_3)	<i>F</i> = 140°-2° <i>U.V. max</i> : 228 - 274 282 - 324 mμ	

Alealoïdes	Origines	Formules	C ^{ns} de la Base	Sels
EDULITINE	<i>Casimiroa edulis</i> , Llave (écorces) [144]	$C_{11}H_{11}O_3N$ 2 (OCH ₃) (OH) (H actif)	F = 235°-6° <i>U.V. max</i> : 222-248 280-320 mμ <i>λ max</i> : 6,08-6,16-6,28 μ	picrate = 189°-191° monoacétate = 200°-1° <i>U.V. max</i> : 238-314-326 mμ
EVODIAMINE	<i>Evodia rutaecarpa</i> , Benth. (fruits) [12, 15]	$C_{19}H_{17}ON_3$ 	[15] [α] _D ²⁵ = + 352° [15] [α] _D = + 251° (acétone) [63] <i>I.R.</i> 171 3470 (NH) 1649 (C=O) μ	
EVODINE	<i>Evodia xanthoxyloïdes</i> , F. Muell. [140] <i>Evodia rutaecarpa</i> , Benth. [11]	$C_{18}H_{19}ON$ (OCH ₃)	[15, 18] F = 153°-4°	
EVOLATINE	<i>Evodia alata</i> , F. Muell. [106]	$C_{18}H_{21}O_6N$ 7(2,3-dihydroxy-3-méthylbutoxy)-6-méthoxydictamine	F = 201°-2° [α] _D ²⁵ = 17°5 (c:0,3 C ₂ H ₅ OH)	
EVOLIDINE	<i>id.</i> <i>E. xanthoxyloïdes</i> , F. Muell. [140]	$C_{15}H_{23}O_4N_3$	F = 287°-8°	
EVOLUTRINE	<i>E. littoralis</i> , Endl. (écorces et feuilles) [71]	$C_{13}H_{11}O_3N$ 7-méthoxydictamine	F = 111°-5° <i>U.V. max</i> : 246,5-307,5 319-332,5 mμ	B.HCl = 150°-1° picrate = 191°-2°

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
EXOANTHIDINE	<i>E. xanthoxyloides</i> , F. Muell. [46, 140]	$C_{15}H_{11}O_4N$ (OCH_3) et (O_2CH_2) 1-méthoxy-2,3-méthylènedioxy-acridone [46]	F = 312°-3°	
EXOANTHINE	<i>Evodia alata</i> , F. Muell. (écorses) [106] <i>E. xanthoxyloides</i> , F. Muell. (écorses) [139, 140] <i>Teclea grandifolia</i> , Engl. [198]	$C_{16}H_{13}O_4N$ 	F = 217°-8° pKa = 2,6 ± 0,2 à 20° U.V. max : [40] 2750 - 4000 mμ I.R. [198] 6,3 - 8,1 - 9,1 10,7 - 11,6 - 13,3 μ	B.HCl = 202° sulfate = 215° picrate = 200° picrolonate = 178°
EOXINE	<i>Evodia xanthoxyloides</i> , F. Muell. (feuilles) [87, 140] <i>Choisya ternata</i> , H.B.K. [101]	$C_{18}H_{21}O_6N$ 2 (OCH_3) 7(2,3-dihydroxy-3-méthylbutoxy) 8-méthoxydictamine	F = 154°-5° [α] _D ²¹ = 5° [α] _D ²¹ = 8° (c:1,0 C ₂ H ₅ OH)	picrate = 159°-160°

Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
FAGARINE II	<i>Fagara coco</i> (Gill) Engl. (feuilles et écorces) [70, 230]	$C_{21}H_{23}O_5N$ $(N-CH_3)$ $2 (OCH_3)$ groupe de la cryptopine	$F = 198^{\circ}-9^{\circ}$ $[\alpha]_D = 0^{\circ}$ [230]	$B.HCl \frac{1}{2} OH2 = 200^{\circ}-2^{\circ}$ (déc.) $B.HBr \frac{1}{2} OH2 = 208^{\circ}-10^{\circ}$ (déc.) chloro-Au = $218^{\circ}-9^{\circ}$ picrate = 214° iodométhylate = 234° (déc.) anhydrochlorométhylate : $C_{21}H_{23}O_4NCl$ $F = 210^{\circ}-5^{\circ}$
FAGARINE (γ) = AEGLINE [50]	<i>Fagara coco</i> (Gill) Engl. [76, 77, 230, 245] (feuilles) <i>Casimiroa edulis</i> , LLave (écorces) [144]	 $C_{13}H_{11}O_3N$	$F = 142^{\circ}$ [81]	picrate = 177° picrolonate = $174^{\circ}-5^{\circ}$ chloro-Pt [50] $F > 200^{\circ}$ (déc.)
			$U.V. \text{ max : } [144]$ $244 - 310 - 336 \text{ m}\mu$ (éthanol) [117]	

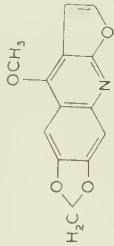
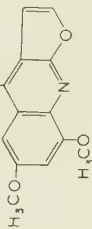
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
FAGARINE III	<i>Fagara coco</i> (Gill) Engl. [230]	$C_{22}H_{26}O_4N$ groupe de la cryptopine	F = 181°-3° [α] _D ²⁷ = - 300° (c:112,4 mg dans 10 ml Cl ₃ CH)	B, HCl = 232°-4°
FLINDERSIAMINE	<i>Flindersia bourjotiana</i> , F. Muell. (écorces) [47] <i>F. collina</i> , F. M. Bai- ley (écorces) [4]	$C_{14}H_{11}O_5N$ 2 (OCH ₃) (O ₂ CH ₂) 8-méthoxy-6,7-méthylène-dioxy-dic- tannine	F = 207°-8°	picrate = 200°-1° (déc.)
FLINDERSINE	<i>F. maculosa</i> , F. Muell. [41] <i>Teclea sudanica</i> , A. Chev. [199]			picrate = 178° bromoflindersine : $C_{14}H_{12}O_2NBr$ F = 218°
	<i>Flindersia australis</i> , R. Br. [42]	$C_{14}H_{13}O_2N$ [42] 2,2'-diméthyl-α-pyrano(5',6'-3,4)- quinolone	F = 185°-6° (déc.)	

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
GALIPINE	<i>Cusparea trifoliata</i> Engl. = (<i>Galipea of ficinalis</i> , Hancock) [29, 156, 264]	$C_{20}H_{21}O_3N$ 3 (OCH ₃)  [156, 239, 264, 265]	F = 113°	B.HCl, 4 OH ₂ = 165° picrate = 194° chloro-Au = 174°-5° chloro-Pt = 174°-5° iodométhylate = 146° [264]
GALIPIDINE	id.	$C_{19}H_{19}O_3N$	F = 113°	
GALIPOIDINE	id. [31, 156, 265]	$C_{19}H_{19}O_4N$ [267]	F = 233°	B ₂ H ₂ PtCl ₆ , 2 ½ OH ₂ F = 158° (déc.) BHCl ₂ AuCl ₃ , 1 ½ OH ₂ [267] F = 170° (déc.)
GALIPOLINE	id. [156, 241]	$C_{19}H_{19}O_3N$ 2 (OCH ₃)  [241]	F = 193°	

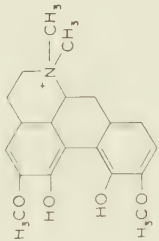
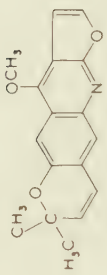
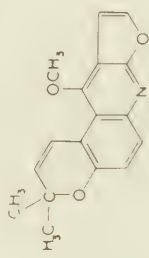
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
GLYCOSINE	<i>Glycosmis arborea</i> , Correa [49, 51] <i>G. pentaphylla</i> , Correa [60]	$C_{15}H_{12}ON_2$	F = 155°-156° <i>U.V. max</i> : 231 - 268 277 - 306 mμ	B.HCl = 209°-10° (déc.) picrate = 171°-2° (déc.) chloro-Pt = 175°-7° (déc.)
= ARBORINE [49]			<i>I.R.</i> : 3 (NH ou OH) 6,1 (CO-C:CCO ou ArC:CCO ou un amide aro- matique) 6,2 (insaturé) μ	
GLYCOSMINE	<i>G. pentaphylla</i> , Correa [59, 60]		F = 225°	
HEITZINE (α)	<i>Fagara heitzii</i> , Aub. Pell. [193]	$C_{19}H_{17}O_4N$ 2 (OCH ₃)	F = 280° <i>U.V. max</i> : 2500 - 2760 2870 - 3200 mμ	
HEITZINE (β)	<i>Fagara heitzii</i> , Aub. Pell. [193]	$C_{19}H_{17}O_3N_2$	F = 262°-3° <i>U.V. max</i> : 3100 - 2680 mμ	B.HCl = 304°-5° picrate = 272°

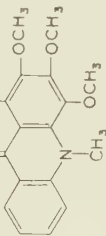
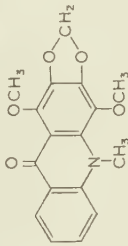
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
HEITZINE (γ)	[193] id.	$C_{25}H_{25}O_5N$ 3 (OCH ₃)	F = 199°-200° U.V. max : 2360 - 2700 2900 - 3280 mμ	B ₂ HCl = 278°-80° picrate = 272°
HEITZINE (δ)	[193] id.	$C_{21}H_{19}O_5N$ 2 (OCH ₃)	F = 254°-5° U.V. max : 2250 - 2700 2900 - 3300 mμ	B ₂ HCl = 216°-7° picrate = 272°
JABORINE (ψ)	<i>Pilocarpus spicatus</i> , St-Hilaire [27, 204]	$C_{22}H_{32}O_4N_4$	siropoux [α] _D = 0°	B ₂ HCl = 220° [204] nitrate = 158°
KOKUSAGINE	<i>Evodia xanthoxylodes</i> , F. Muell. [139] <i>Orixa japonica</i> , Thunb. (écorces de racines, fruits) [185, 248, 249]	$C_{13}H_9O_4N$ (OCH ₃) (O ₂ CH ₂) 	F = 201° [α] _D = 0°	picrate = 157° [185] picrate = 178° chloro-Au = 171° (déc.)
KOKUSAGININE	<i>Acronychia baueri</i> , Schott (feuilles) [161] <i>Evodia alata</i> , F. Muell. (écorces) [106, 251]	[249, 251]		

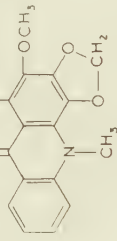
Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
KOKUSAGININE (suite)	<i>E. littoralis</i> , Endl. [71] (écorses et feuilles)			
	<i>E. xanthoxyloides</i> , F. Muell. (écorses) [139] <i>Flindersia collina</i> F. M. Bailey [4] <i>F. maculosa</i> , F. Muell. [41] (écorses) <i>Glycosmis pentaphylla</i> , Correa [48] <i>Oriza japonica</i> , Thunb. (écorses de racines) [249, 250]	$C_{14}H_{13}O_4N$ 3 (OCH ₃)	F = 171° <i>U.V. max</i> : 320-400 mμ	iodométhylate = 100° B.HCl = 225° picrate = 218° chloro-Pt = 290° monoacétate = 172°5
KOKUSAGINOLINE	<i>Oriza japonica</i> , Thunb. [249]	$C_{17}H_{13}O_5N$, 1 1/2 OH2 2 (OCH ₃) (OH)	F = 283°	
LUNACHRIDINE	<i>Lunasia costulata</i> , Miq.	$C_{17}H_{23}O_4N$	F = 83°-5° [α] _D ²⁸ = + 31°6	
	<i>L. amara</i> , Blanco (feuilles) [244]			
LUNACRINE	id. 3, 244, 274	$C_{16}H_{19}O_3N$ (OCH ₃) (O ₂ CH ₂) (N-CH ₃)	F = 95°5 et 115° [α] _D ²⁸ = — 58° (C ₂ H ₅ OH)	B.HCl = 164°-5° [α] _D ²⁸ = — 23° (OH2) B.HBr = 170°-1° B.HI = 196°-7° picrate = 208° chloro-Au = 176°-7° iodométhylate : C ₁₇ H ₂₂ O ₃ Nl = 130°-1°

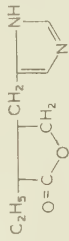
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
LUNAMARIDINE	id. [244] (écorces et feuilles)	$C_{16}H_{15}O_2N$	F = 209°-210°	
LUNAMARINE	id. [244]	$C_{18}H_{17}O_4N$	F = 245°-6° [α] _D = 0°	
LUNASINE	id. [3, 37, 274]	$C_{16}H_{21}O_5N$ (OCH ₃) (N-CH ₃)	F = 188°-9° (déc.) [α] _D = — 38°	
MACULINE	<i>Flindersia maculosa</i> , F. Muell. [41] (écor- ces et feuilles)	$C_{13}H_9O_4N$ 	F = 196°-8°	B, HCl = 205°-210° picrate = 198° (déc.)
MACULOSIDINE	id. [41] (feuilles)	$C_{14}H_{13}O_4N$ 	F = 184°	
MACULOSINE	id. [41]	$C_{15}H_{15}O_5N$ (O ₂ CH ₂)	F = 228°-9°	

[107]

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{es} de la Base	Sels
MAGNOFLORINE	<i>Magnolia grandiflora</i> L. (Magnoliacées) [181] <i>Phellodendron amurense</i> , Rupr. (écorces) [258] <i>Zanthoxylum piperitum</i> , D. C. (branches et racines) [257]			B.HCl = sirupeux B.HI = 248°-9° picrate = 208°-9° stypnate = 230° [258]
MEDICOSMINE	<i>Medicopsis cuninghamii</i> , Hook. f. [162] (écorces)	$C_{17}H_{15}O_3N$ 	F = 138°-5-9°-5 [α] _D = 0°	picrate = 190°-1° picrolonate = 199°-200° nitromédicosmine : $C_{17}H_{24}O_5N_2$ = 197°-9°
MELANACANTHINE	<i>Fagra melanacantha</i> , (Planch.) Engl. [193] (écorces)	ou 	F = 209°-210° U.V. max : 2250 - 2850 3200 mμ	B.HCl = 280°-1° picrate = 247°

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
MELANACANTHINE	[193] id.	$C_{44}H_{46}O_9N_2$ 3 (OCH ₃)	F = 202°-3° U.V. max : 2350 - 2730 2900 - 3280 mμ	B,HCl = 287° picrate = 269°-270°
MELICOPIGINE	<i>Acranychia baueri</i> , Schott (feuilles) [138, 160, 161] <i>Melicope fareana</i> , F. Muell. (écorces et feuilles) [222]	$C_{18}H_{19}O_5N$ 	F = 133°-4° [222] [α] _D = 0° (Cl3CH) U.V. max : [40] 403-(300)-269 mμ [73, 74]	
MELICOPIDINE	<i>Acranychia baueri</i> , Schott (feuilles) [161] (écorces) [138, 160] <i>Evodia alata</i> , F. Muell. (écorces) [106] <i>E. xanthoxyloides</i> , F. Muell. (écorces) [138, 139, 140] <i>Melicope fareana</i> , F. Muell. (écorces et feuilles) [138, 222]		F = 121°-2° [α] _D = 0° (Cl3CH) U.V. max : [40] 399 - 317 - 277 mμ	B,HCl = 88°-90° picrate = 134°-5° picrolonate = 153°-4°

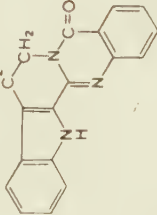
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
MELICOPINE	<i>Acranghia baueri</i> , Schott (écorces) [160, 161] <i>Evodia xanthoxyloides</i> , F. Muell. [138, 139] <i>Melicope fareana</i> , F. Muell. (feuilles et écorces) [138, 222]	$C_{17}H_{15}O_5N$ (O_2CH_2)  $C_{18}H_{23}O_6N$ ou $C_{18}H_{21}O_6N$ $2 (OCH_3)$ (O_2CH_2) base tertiaire	$F = 178^{\circ}5-9^{\circ}5$ $[\alpha]_D = 0^{\circ}$ (Cl3CH) <i>U.V. max</i> : [40] 4085-(3880)-3030 2705-(2520) mμ	
ORIXINE	<i>Orixa japonica</i> , Thunb (racines) [248, 249, 250]	$C_{18}H_{23}O_6N$ ou $C_{18}H_{21}O_6N$ $2 (OCH_3)$ (O_2CH_2) base tertiaire	$F = 152^{\circ}5$ [249] $[\alpha]_D^{17} = +83^{\circ}29$ (Cl3CH)	chloro-Au = 155° (déc.)
PALMATINE	<i>Phellodendron amurense</i> , Rupr. [179, 180]	$C_{21}H_{22}O_4N_1$, 2 OH ₂ 4 (OCH ₃)	$F = 241^{\circ}$	B ₂ HCl, 3 OH ₂ = 205° (déc.) nitrate, 1 ½ OH ₂ = 239° (déc.) perchlore = 262° thiocyanate = 210°

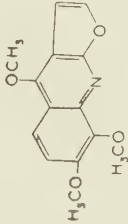
Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
PARVIFAGARINE	<i>Fagara parvifolia</i> , A. Chev. (écorces de racines) [196]	$C_{23}H_{21}O_4N$ ou $C_{22}H_{21}O_4N$	F = 165°-6"	B ₂ HCl = 185°-6° picrate = 194°-5°
PENTAPHYLLINE = SKIMMIANINE	<i>Glycosmis pentaphylla</i> Correa [50, 60]	Voir SKIMMIANINE		
PHELLODENDRINE	<i>Phellodendron amurense</i> , Rupr. [258]	OH phénolique	$[\alpha]_D^{22}$ — 147° (c:0,0816 MeOH) U.V. max : 287 mμ	iodure = 259°
PILOCARPINE	<i>Pilocarpus jaborandi</i> , Holmes [27, 109, 125, 126, 174, 175, 177, 206, 240, 245, 275]	$C_{10}H_{14}O_2N_2$ 	$[\alpha]_D^{132}$ + 81°3 [132]	B ₂ N ₃ OH = 137° [146] $[\alpha]_D^{15}$ = + 73°2 [146] Chloro-Au = 132, 177 F = 124°-5° (BHCl) ₃ PtCl ₄ (OH) ₂ F = 187° [177]
PILOCARPINE	<i>P. jaborandi</i> , Holmes [109, 240, 275] <i>P. pennatifolius</i> , Lem. [44, 119] <i>P. microphyllus</i> , Stapf [227] <i>P. racemosus</i> , Vahl [151] <i>P. heterophyllus</i> , Griseb. [62, 109, 124, 125, 126, 131, 174, 175, 186, 200, 204, 245, 272]	$C_{11}H_{16}O_2N_2$ (N-CH ₃) [52, 120, 122, 147, 148, 212, 213] 	PE = 34° (210/5 mm) [84] $[\alpha]_D^{23}$ = + 100°5 (Cl3CH) [146] U.V. max : [224] 2630 mμ	B ₂ HCl = 204°-5° [116] $[\alpha]_D^{10}$ = + 91°7 [146] picrate = 159°-60° [43, 231, 240] B ₂ N ₃ OH = 178° [146, 231] $[\alpha]_D^{10}$ = + 82°9 (OH2) chloro-Au [205] F = 130° chloro-Pt [146, 209] F = 218° [205, 272]

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{res} de la Base	Sels
PILOCARPINE (suite)				B, HBr = 185° [146] $[\alpha]_D = + 77^\circ$ picrolonate = 200°-5° [173] salicylate [62, 204] F = 120° [205] $[\alpha]_D = + 62^\circ 5$ [205] styphnate [192, 231] F = 173°-6° (déc.) sulfate [62, 146] F = 132° $[\alpha]_D = + 84^\circ 7$ [146]
PILOCARPINE (iso)	<i>P. jaborandi</i>, Halmes [109, 240, 275] <i>P. pennatifolius</i>, Lem. [44, 119] <i>P. microphyllus</i>, Stapf [62, 146, 147, 148, 205, 214, 216]	$C_{11}H_{16}O_2N_2$	$[\alpha]_D = + 42^\circ 8$ [146] [221]	B, HCl α_2 OH2 [146, 205] F = 127° chloro-Au [146, 205, 240] F = 158°-9° B, HNO3 = 159° [146, 205] $[\alpha]_D = + 35^\circ 68$ [146] salicylate = 95° [205] picrate = 161° [146, 205] B, HBr = 147° [146, 205] $[\alpha]_D = + 32^\circ 8$ [146]

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
PILOCARPINE (ψ)	<i>P. spicatus</i> , St-Hilaire [27, 204]	$C_{11}H_{16}O_2N_2$		iodométhylate [146, 205] F = 114° [α] _D = + 30°4 [146]
PILOSINE = CARPILINE	<i>P. microphyllus</i> , Stapf [165, 227]	$C_{16}H_{18}O_3N_2$ (N-CH ₃)	[α] _D = + 39·9 [165] (éthanol) [α] _D = + 40°2 [227] (c:1,148 Cl3CH)	$B_2H_3SO_4$ = 194°-5° [165, 227] [α] _D = + 21° [227] (OH2) B_2HCl [α] _D = + 15°4 [165, 200] $BH_2C_3H_4O_6$ = 135°-6° [227] [α] _D = + 24°2 $BHAuCl_4$ = 143°-4° [227]
QUINOLEINE (4-méthoxy-2-n- amyl)	<i>Cusparea trifoliata</i> , Engl. = (<i>Galipea of- ficalis</i> , Hancecock [242, 245]	$C_{15}H_{19}ON$	p.E = 190°-200° 14 mm	

[243]

Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
RUTAEARPINE	<i>Evodia rutaecarpa</i> . Benth. (fruits) [12, 13, 63]	$C_{15}H_{13}ON_3$ 	[12] F = 257°-8° [15] (261°-2°5) [12, 63] [α] _D = 0°	dérivé acétylé = 184°-6° dérivé benzoylé = 194°
		[14, 17, 170, 187, 188, 234]	I.R. [171] 3465 (N-H) 1677 - 1665 - 1600 cm ⁻¹	
SKIMMIANINE	<i>Skimmia japonica</i> , Thunb. [137] <i>S. repens</i> , Nakai [21] <i>S. laurole</i> Hook. f. [68] <i>Acronychia baueri</i> , Schott (feuilles) [161] <i>Casimiroa edulis</i> , Llave (écorses) [144] <i>Chloroxylon sinetania</i> , D.C. [178] <i>Choisyia ternata</i> , H.B.K. [101] <i>Fagara angolensis</i> , Engl. [193, 194] <i>F. coco</i> , (Gill) Engl. [81] <i>F. lepreurii</i> , Guill. et Perr. [193]	$C_{14}H_{13}O_4N$ = diméthoxydictamine 3 (OCH ₃)	F = 176° [68] [21] [9] U.V. max : [144] 248 - 320 - 331 mμ	picrate (déc.) [68] = 195°-6°
= FAGARINE (B)				

Alcaloïdes	Origines	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
SKIMMIANINE (suite)	<i>F. mantschurica</i>, Honda [114] = <i>Zanthorylum schinifolium</i> Sieb. et Zucc. <i>F. viridis</i>, A. Chev. [196] (écorces de tronc) <i>Fagara xanthoryloides</i>, Lam. (écorces de racines) [195] <i>Flindersia bourjotiana</i>, F. Muell. (écorces) [47]			
= PENTAPHYL- LINE [59]	<i>Glycosmis pentaphylla</i>, Correa [59] <i>Melicope fareana</i>, F. Muell. (feuilles) [222] <i>Orixa japonica</i>, Thunb. (fruits) [185]	4,7,8-triméthoxyfuro(2',3'-2,3)-quinoléine [9]		iodométhylate = 100° [222]

Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
TODDALINE	<i>Toddalia aculeata</i> , Pers. [85, 167]	$C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2$ (N-CH ₃)	F = 169°-170°	B.HCl = 205°-6° B.HNO ₃ = 239° (déc.) picrate = 237°-8°
TODDALINE	id.	$C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)—NCH_3$	F = 180°-200°	B.HCl = 283°-5° picrate = 230°-5°
TYRAMINE (N-benzoyl)	<i>Casimiroa edulis</i> , Llave (fruits) [155]	$C_{15}H_{15}O_2N$	F = 161°-2° U.V. max : 226-273 mμ	acétate = 121°-2° U.V. max : 222 mμ
XANTHERINE (β)	<i>Zanthoxylum ochroxy- lon</i> , D. C. [166]	$C_{24}H_{23}O_6N$	F = 186°-7°	
XANTHEVODINE	<i>Evodia xanthoxy- loïdes</i> , F. Muell. [140]	$C_{16}H_{13}O_2N$ 2 (OCH ₃) 1,4-diméthoxy-2,3-méthylènedioxy- acridone	F = 213°-4° [140] U.V. max : [40]	B.HCl = 137° (déc.) picrate = 145°-6°
XANTHOFAGARINE	<i>Fagara macrophylla</i> , Engl. [197]	(O ₂ CH ₂) $C_{18}H_{22}O_8N$ (O ₂ CH ₂)	3930 - 2740 mμ U.V. max : [197] 270 - 290 - 330 mμ [α] _D = 0°	B.HCl = 245° picrate = 270° [α] _D = 0°
XANTHOXOLINE	<i>Evodia xanthoxy- loïdes</i> , F. Muell. [140]	$C_{15}H_{13}O_4N$ 2 (OCH ₃) 2,3-diméthoxy-1-hydroxy- acridone	F = 256°-7° 265°-7° [46]	
WUCHUYINE	<i>Evodia rutaecarpa</i> , Benth. [63]	$C_{13}H_{13}O_2N$	F = 237°-5° [α] _D ^{30/5} = — 60°-8	

ALCALOÏDES IMPARFAITEMENT DÉTERMINÉS

	Formules	C ^{tes} de la Base	Sels
Base de <i>Choisya ternata</i> , H. B. K. [101]	$C_{19}H_{21}O_5N$ groupe de la furoquinoléine		
Base de <i>Hortia arborea</i> , Engl. [5]	$C_{22}H_{19}O_8N_3$ ni indolique, ni dérivé de l'acridone	F = 136°-9°	B.HCl = 191°-4° picrate = 203°-5° 2,4-dinitrophényl- hydrazone ; F = 141°-2°
Base de <i>Pentaceras australis</i> , Hook. f. [129]	$C_{15}H_{15}O_3N$ base phénolique	F = 113° (déc.)	
Base de <i>Phelledendron amurense</i> , Rupr. [258]			styphnate = 230°
Base de <i>Zanthoxylum piperitum</i> , D. C. var, inerme [257]			styphnate = 260°
Base de <i>Casimiroa edulis</i> , Llave et Lex [217]		F = 159°	

Alcaloïdes	Origines	Formules	Ctes de la Base	Sels
BUDRUNGAININE	<i>Zanthoxylum budrun- ga</i> , D. C. (Wall.) (écorces) [153]		F = 180° (déc.)	
BUDRUNGAININE	id.		F = 155°	
COLUMBAMINE	<i>Phellodendron amu- rense</i> , Rupr. [179]	base phénolique		
ETHYLAMINE (3,4-dihydroxy- phényl)	<i>Zanthoxylum caroli- nianum</i> Lam. = <i>Z. clava-herculis</i> , L. <i>Fagara caroliniana</i> num [158]			

TRAVAUX PERSONNELS.

TECHNIQUES UTILISÉES.

TENEUR EN EAU :

Entrainement azéotropique au xylène : Cette technique fut utilisée pour les feuilles en raison de leur teneur en essence. On opère avec 200 ml de xylène pour 20 grammes de feuilles incisées.

Perte de poids par séjour à l'étuve : 2 grammes de drogue pulvérisée, sont placés 24 heures à l'étuve à 37°C, puis 24 heures à l'étuve à 60°C, enfin 2 à 4 heures à l'étuve à 100°C jusqu'à poids constant.

CENDRES TOTALES :

2 grammes de drogue pulvérisée, après séchage à l'étuve à 100°C jusqu'à poids constant, sont calcinés dans un creuset de quartz de 70 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur, jusqu'à obtention de cendres blanches.

ESSENCE :

L'essence est dosée par entrainement à la vapeur d'eau dans un appareil en circuit fermé du type décrit dans les Pharmacopées anglaise et américaine.

10 grammes de feuilles sont introduits dans le ballon de l'appareil avec 500 ml d'eau distillée, on règle la distillation de manière à obtenir une goutte toutes les secondes. L'opération dure 2 heures.

RECHERCHE ET DOSAGE DES ALCALOÏDES :

Dosage par la méthode de STAS-OTTO : 50 grammes de drogue pulvérisée sont introduits dans un flacon de 500 ml.

et imbibés de 25 ml d'ammoniaque à 10 %, puis additionnés de 250 ml de mélange éther-chloroforme (3-1 en volume). On laisse macérer dans le flacon bouché, en agitant de temps en temps. On filtre alors dans une ampoule à décantation, rince le marc et agite le liquide d'extraction éthéro-chloroformique avec 25 ml d'acide sulfurique normal. L'épuisement est poursuivi jusqu'à ce que les liqueurs acides séparées ne donnent plus qu'un faible louche avec les réactifs de MAYER et de BERTRAND.

Les liqueurs acides réunies sont alcalinisées par un excès d'ammoniaque et épuisées dans une ampoule à décantation par l'éther-chloroforme à plusieurs reprises. Les liqueurs éthéro-chloroformiques sont séchées sur sulfate de sodium anhydre, filtrées et évaporées à l'air dans un cristallisoir taré.

Test sur papier : Nous avons mis au point une méthode rapide de recherche des alcaloïdes, applicable aux poudres végétales. Elle se pratique également sur les feuilles.

Une petite bande de papier à chromatographie est trempée dans le réactif de DRAGENDORFF dilué au 1/25 par l'acide chlorhydrique N/10. On place alors sur ce papier quelques parcelles de poudre fine, ou une feuille sèche convenablement étalée : on insère le tout entre deux lames de verre et l'on place sous un objet pesant. Au bout de quelques minutes on retire la préparation, on élimine la drogue avec la pointe d'un canif et on sèche le papier à l'air. Si la drogue renferme des alcaloïdes, ceux-ci sont mis en évidence par une coloration variant du jaune orangé au rouge violacé sur fond jaune pâle. Pour les feuilles entières cette coloration apparaît surtout au niveau des nervures et des lésions de la cuticule [96].

RECHERCHE DES DÉRIVÉS QUINONIQUES :

10 grammes de poudre de drogue ont été imbibés avec la moitié de leur poids d'acide chlorhydrique environ 5N., et mis à macérer 48 heures avec 10 parties de mélange éther-chloroforme (3-1 en volume). La solution organique a été concentrée de telle sorte qu'un ml corresponde à 2 grammes de plante, puis épuisé par la soude à 10 %. En présence de dérivés quinoniques la solution alcaline se colore en rouge.

RECHERCHE DES SAPONOSIDES : INDICE DE MOUSSE :

Un décocté à 1 % de drogue pulvérisée est préparé dans un Erlenmeyer ; l'ébullition est maintenue 30 minutes au cours

desquelles le liquide est constamment neutralisé, en présence d'un papier de tournesol, à l'aide d'une solution de carbonate de sodium à 1 %.

Après refroidissement et filtration sur coton le volume est complété à 100 ml à l'aide d'eau distillée.

L'indice de mousse est déterminé dans des tubes de 16 mm de diamètre et de 160 mm de hauteur. On cherche la dilution pour laquelle, après agitation de 10 secondes, 10 ml de solution donnent une mousse de 1 cm persistant 15 minutes.

EXTRAIT AQUEUX :

Préparé à partir de 5 grammes de drogue ; après une décoction de 5 minutes dans 50 ml d'eau distillée, suivie d'une macération de 48 heures à l'étuve à 60°C, la solution a été concentrée, après filtration, à 5 ml.

TEINTURES AU 1/5 :

Dans l'éthanol à 60° ; préparées par macération de la poudre de drogue sèche 48 heures à l'étuve à 37°C. Après filtration, une partie de la teinture obtenue est conservée pour l'examen en électrophorèse, le reste est concentré de façon qu'un ml corresponde à 1 gramme de drogue.

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Elle a été effectuée sur 20 grammes de poudre de drogue dans un appareil de KUMAGAWA. Après une macération d'une nuit, l'extraction a été poursuivie pendant 5 heures. Les extraits étant concentrés à 100 ml ; 10 ml sont prélevés, évaporés à sec au bain-marie, le résidu séché dans un dessiccateur, sous vide phosphorique, est pesé, puis repris par un ml de méthanol. Cette solution sera examinée en chromatographie sur papier.

Les solvants successifs employés ont été : éther de pétrole, chloroforme, éther sulfurique, acétate d'éthyle, acétone et éthanol à 96°. Entre chaque extraction le marc est séché à l'air.

ETUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Cette méthode a été utilisée tant pour les essais préliminaires que pour suivre l'extraction et la purification des substances isolées. Nous rappellerons brièvement les différentes techniques employées.

Chromatographie ascendante : Nous avons utilisé des bocaux cylindriques de 45 × 19 cm munis d'un couvercle de verre. Le solvant développant est placé dans un large cristalliseur au centre duquel se trouve un Bêcher contenant la phase saturante. Température de développement $18^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Les cuves sont saturées au moins 24 heures à l'avance. Le papier (27 × 35 cm), est enroulé en cylindre et attaché par des épingles d'acier inoxydable.

Chromatographie descendante : Nous avons employé dans ce cas des cuves vitrées parallélipédiques (15 × 30 × 35 cm). Le solvant est placé dans une auge spéciale demi-cylindrique en verre, disposée à la partie supérieure sur un support. Un récipient est placé au fond de la cuve et reçoit la phase saturante.

Papier : Durieux 122, Arches 301 et 302.

Solvants : Ont été employés :

— Le mélange diphasique de PARTRIDGE (n-butanol — acide acétique — eau : 4/1/5 ; v/v).

— Le mélange : alcool isoamylique — éther de pétrole (P.E. = 70° - 80°) — acide acétique — eau : 3/1/3/3 ; v/v.

— Le solvant : butanol — pyridine — eau : 6/4/3, v/v.

Le temps de développement est de 16 heures pour les deux premiers solvants entraîneurs et de 36 à 40 heures pour le dernier.

Technique : taches de 10 µl placées à l'aide d'une micropipette sur une ligne horizontale distante de 3 cm du bord inférieur de la feuille (chromatographie ascendante) ou de 10 cm (chromatographie descendante). Les taches sont distantes entre elles de 1,5 cm et de 2,5 cm des bords de la feuille.

Révélateurs : En dehors de la lumière ultraviolette qui peut être employée directement ou après révélation, les révélateurs utilisés ont été les suivants :

Révélateurs des dérivés flavoniques :

— Potasse alcoolique à 5 % dans l'éthanol à 96°

— Perchlorure de fer à 2 % dans l'éthanol à 96° (révèle également les tanins).

— Acétate de magnésium à 2 % dans l'éthanol à 96°

— Trichlorure d'aluminium à 2 % dans l'éthanol à 96°

— Pentachlorure d'antimoine à 2 % dans le chloroforme (révèle aussi les caroténoïdes).

Révélateurs des alcaloïdes :

— Réactif de DRAGENDORFF, préparé selon FRANÇOIS et SEGUIN [99] il donne avec les alcaloïdes des spots rouge orangés ou rouge violacés contrastés avec la coloration jaune orangée du fond qui est homogène, ce qui permet éventuellement une évaluation photométrique.

Carbonate de bismuth	5 g
Eau distillée	50 ml
délayer et ajouter	
Acide chlorhydrique pur	10 ml
Iodure de potassium	25 g
Eau distillée	Q.S.P. 100 ml

La solution mère obtenue se conserve 10 jours à l'abri de la lumière. On peut améliorer néanmoins sa conservation en l'additionnant de quelques grains de bismuth métallique.

Cette solution doit être diluée au 1/25 par l'acide chlorhydrique N/10 au moment de l'emploi.

— Réactif à l'iode et à l'amidon : préconisé par G. FAUGERAS [95]. L'iode fixé au niveau des alcaloïdes dans un premier temps, est révélé par l'amidon dans un second temps. Il se forme de l'iodure d'amidon intensément coloré en bleu. Le réactif est composé de deux solutions.

1 — Une solution chloroformique d'iode de concentration comprise entre 0,5 et 2 grammes pour 1000.

2 — Une solution d'amidon à 1 %, stabilisée par 0,15 % d'acide salicylique.

Au moment de l'emploi on ajoute :

Iodure de potassium	0,5 ml
Acide chlorhydrique pur	2,0 ml

Réactif phosphovanillique : Après plusieurs essais avec le paradiméthylaminobenzaldéhyde, nous avons préféré la vanilline et avons mis au point une formule de ce réactif qui peut être pulvérisé sur les ionogrammes et les chromatogrammes, sans altérer trop rapidement le papier.

Vanilline	1 g
Acide ortho-phosphorique	20 g
Ethanol à 96°	Q.S.P. 100 ml

Les chromatogrammes ainsi traités sont placés à l'étuve à 100° 2 à 3 minutes, les alcaloïdes indoliques apparaissent géné-

ralement en bleu violacé ou en rose, ceux de *Teclea grandifolia* en vert bleu virant au rose violacé après refroidissement.

Révélateur des acide aminés : L'isatine a été utilisée [232].

Isatine	0,2 g
Acide acétique	4,0 ml
Acétone	Q.S.P. 100,0 ml

Après séchage à l'air libre on place à l'étuve à 100°C 2 minutes, les acides aminés apparaissent colorés en vert, bleu ou rose violacé selon leur nature. On différencie les taches en les enduisant, à l'aide d'un pinceau, d'un réactif au silicate de sodium :

Solution de silicate de sodium de	
densité 1,32-1,34	40 g
Lessive de soude à 30 %	10 ml

Révélateur des oses : phosphate d'aniline [72].

Aniline redistillée	0,4 ml
Thymol	2,0 g
Acide phosphorique	2,0 ml
Ethanol à 96"	Q.S.P. 150,0 ml

Après un séjour à l'étuve à 100°C de 5 à 15 minutes, les oses et les holosides réducteurs donnent des taches brunes.

D'une manière générale, tous les réactifs indiqués s'emploient en pulvérisation. La révélation par trempage n'est utilisée que pour les ionogrammes et dans le cas du réactif à l'iode et à l'amidon.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

L'électrophorèse sur papier des alcaloïdes a été pratiquée selon la méthode décrite par G. FAUGERAS [95].

Nous avons eu à notre disposition deux appareils :

1 — L'appareil Leres « Electrorhéophorèse » selon MACHEBOEUF et REBEYROTTE qui fonctionne sous tension constante (basse tension de 200 volts environ ou haute tension de 400 volts).

2 — L'appareil de PLEUGER à voltage réglable (0 à 800 volts) et muni d'un régleur d'intensité. Nous avons opéré à 800 volts.

Dans tous les cas a été utilisé le papier Arches 301. Les taches de 10 μ l sont disposées à l'aide d'une micropipette sur une ligne horizontale distante du milieu de la feuille de 1 à 1,5 cm vers l'anode.

Les électrolytes suivants ont été employés :

— Solution d'acide formique N (pH = 1,5)

— Solution d'acide formique N/5

ce dernier électrolyte n'a été utilisé qu'avec la tension de 800 volts.

— Tampon véronal-véronal sodique (pH = 8,6)

Véronal 1,84 g

Véronal sodique 10,30 g

Eau Q.S.P. 1000 ml

Les révélateurs utilisés sont les mêmes que ceux employés en chromatographie.

ÉTUDE DU *TECLEA SUDANICA*, A. CHEV.

CHAPITRE I.

TRAVAUX ANTÉRIEURS.

Lorsque nous avons entrepris ce travail la seule étude chimique des *Teclea* portait sur le Kinkéliba de Kita (*T. sudanica*). En 1933 F. MERCIER avait constaté des effets pharmacodynamiques intéressants pour cette drogue et pensait avoir affaire à une substance du groupe des ganglioplégiques. Aussi en 1947, J. BALANSARD et J. MERCIER, reprirent-ils l'étude de nouveaux échantillons de drogue. A partir d'un extrait aqueux, après purifications destinées à éliminer les mucilages, la chlorophylle et l'essence, ils précipitent le principe actif par l'acétate neutre de plomb ou par le tanin gallique. Après décomposition des précipités obtenus par l'hydrogène sulfuré ou l'oxyde de zinc ils obtiennent un produit jaune pâle hygroscopique, très amer, soluble dans l'eau, précipitant par les réactifs généraux des alcaloïdes et dégageant de la triméthyl amine sous l'influence de l'eau de baryte. Mais comme d'autre part la substance fournit des sucres après hydrolyse sulfurique, ils concluent qu'il s'agit d'un hétéroside azoté qu'ils rangent dans le groupe des glucoalcaloïdes [26].

CHAPITRE II.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

A — LES FEUILLES.

TENEUR EN EAU :

Par entraînement azéotropique au xylène : 8,25 %.

Cendres totales : 7,52 %.

Essence : 1,25 % d'une essence légèrement jaune ambré, de densité inférieure à l'eau et d'odeur aromatique.

RECHERCHE SUR L'INFUSÉ A 5 % :

Cet infusé présente une couleur jaune, accentuée par l'addition de quelques gouttes de soude. Il est jaune verdâtre en lumière de WOOD.

Recherche des dérivés flavoniques :

L'infusé ainsi que l'extrait alcoolique au 1/10 donnent nettement la réaction de SHIBATA dite de la cyanidine : 1 ml d'infusé est additionné de 4 ml d'éthanol à 50° et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis de quelques copeaux de magnésium. Une coloration rouge cerise se développe en quelques minutes ; elle passe dans l'alcool isoamylique.

En remplaçant le magnésium par le zinc, la coloration est mauve.

Recherches des tanins :

L'addition de quelques gouttes de perchlorure de fer provoque l'apparition d'une coloration verte.

Le sous acétate de plomb employé dans les mêmes conditions donne un abondant précipité jaune.

L'addition de gélatine salée à 1 % ne provoque aucune précipitation.

50 ml de l'infusé à 5 % sont additionnés de 10 ml de formol puis de 5 ml d'acide chlorhydrique concentré (réactif de STRASNY), le tout est chauffé pendant 30 minutes à une température inférieure à l'ébullition. Il ne se produit qu'un léger louche ; après filtration, le liquide clair est additionné d'un excès d'acétate de sodium, puis de quelques gouttes d'alun de fer à 1 % ; il n'y a pas changement sensible de la coloration, donc absence de tanins catéchique et gallique en quantité notable.

RECHERCHE ET DOSAGE DES ALCALOÏDES :

Recherche sur l'infusé à 5 % : Quelques ml de cet infusé sont acidifiés par l'acide sulfurique environ normal et additionnés de réactif de MAYER ou de BERTRAND : il se forme un précipité blanc.

Dosage par la méthode de STAS-OTTO : 0,34 % d'un résidu alcaloïdique semi-cristallin, de couleur jaune citron, assez hygroscopique. Il est très peu soluble dans l'éther sulfurique, incomplètement soluble à froid dans le méthanol et l'éthanol à 96°, laissant un résidu insoluble cristallin. Ces alcaloïdes totaux sont complètement solubles dans l'acétate d'éthyle, le chloroforme et l'éthanol bouillant (*).

Test sur papier : il montre la présence de composés alcaloïdiques teintant le papier en rouge orangé.

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Les rendements en extraits secs avec les différents solvants sont les suivants :

Ether de pétrole	2,57 %
Chloroforme	3,15 %
Ether sulfurique	0,25 %
Acétate d'éthyle	3,00 %
Acétone	0,16 %
Ethanol à 96"	1,00 %

(*) Après extraction par l'éther-chloroforme, le marc renferme encore des alcaloïdes extractibles par l'éthanol, ne passant pas dans l'éther-chloroforme en milieu ammoniacal et donnant un précipité avec le reineckate d'ammonium en milieu sulfurique.

ETUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante :

Papier Durieux 122

Solvant de PARTRIDGE

Durée 16 heures

Température $18^{\circ} \pm 1^{\circ}$

10 μ l par tache.

Teinture : 1 ml = 1 g de drogue.

On remarque aux Rf suivants :

— 0,85 une tache de fluorescence violette en lumière ultraviolette et réagissant en rouge violacé avec le réactif de DRAGENDORFF : alcaloïde.

— 0,5 à 0,8 une trainée en lumière de Wood, jaune en potasse alcoolique, verte en perchlorure de fer et jaune vert au tri-chlorure d'aluminium : dérivés flavoniques.

— 0,5 et 0,3 deux taches de nature alcaloïdique présentant une fluorescence bleue en lumière ultraviolette, et une coloration rouge-orangé à l'iodobismuthate de potassium.

Extraits obtenus par les solvants successifs : 1 ml = 2 g de plante.

L'extrait éthéro-pétrolique présente une tache de Rf 0,90 fluorescente en bleu vif aux U.V. et donnant une coloration jaune-orangé avec l'iodobismuthate de potassium : alcaloïde.

L'extrait chloroformique donne de même une seule tache de Rf 0,88, de fluorescence bleu-violacée aux ultraviolets et de coloration rouge-violacée avec le réactif de DRAGENDORFF : alcaloïde.

L'extrait éthéro-sulfurique ne présente aucune tache intéressante.

L'extrait éthéro-acétique donne entre 0,50 et 0,80 une trainée donnant les réactions des dérivés flavoniques.

Enfin l'extrait éthanolique présente une tache donnant les réactions des dérivés alcaloïdiques de Rf 0,55, et, à 0,3, une tache colorée par les réactifs des dérivés flavoniques.

Cette étude systématique nous a donc montré la présence des dérivés flavoniques et alcaloïdiques.

Les flavones sont extraites par l'acétate d'éthyle et l'éthanol.

Les alcaloïdes sont présents dans les extraits éthéro-pétrolique en quantité notable, chloroformique et éthanolique. Il est à remarquer en outre que les alcaloïdes de l'extrait éthanolique n'ont pas le même Rf que ceux des extraits éthéro-pétrolique et chloroformique.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

Durée 1 h 30

Tension : 400 volts

Electrolyte : acide formique N.

Taches de 10 μ l.

Teinture au 1/5.

5 taches d'alcaloïdes sont mis en évidence. Trois d'entre elles sont colorées en jaune-orangé et migrent à 11, 35 et 44 mm par rapport à la ligne médiane ; les deux autres colorées en rouge violacé et se déplacent respectivement de 40 et 70 mm par rapport à la ligne médiane de l'ionogramme.

Extrait méthanolique au 1/10 préparé au bain-marie sous réfrigérant à reflux. Les taches dans ce cas sont de 15 μ l.

On a noté l'identité de cet ionogramme avec celui de la teinture au 1/5.

B. — LES JEUNES RAMEAUX.

HUMIDITÉ :

Par la méthode d'entraînement azéotropique au xylène 7,35 %.

CENDRES TOTALES : 3,56 %.

RECHERCHE DES DÉRIVÉS FLAVONIQUES :

L'infusé à 5 % de poudre de jeunes rameaux ainsi que l'extrait alcoolique au 1/10 donnent une réaction de la cyanidine positive. La couleur obtenue, peu intense, est rouge cerise et passe dans l'alcool isoamylique.

RECHERCHE DES TANINS : Absence de composés tanniques.

RECHERCHE ET DOSAGE DES ALCALOÏDES :

Recherche sur l'infusé à 5 % : quelques ml de cet infusé, acidifiés par l'acide sulfurique environ N et additionnés de réactif de MAYER ou de BERTRAND donnent un précipité blanc.

Dosage par la méthode de STAS-OTTO : 0,11 % d'alcaloïdes totaux, d'aspect résineux. De couleur jaune citron, très hygroscopiques, ils sont solubles dans l'éther sulfurique, dans le méthanol et l'éthanol à 96° à froid.

Test sur papier : montre la présence de composés alcaloïdiques teignant le papier en rouge orangé.

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Les rendements en extraits secs pour les différents solvants sont :

Ether de pétrole	1,39 %
Chloroforme	1,45 %
Ether sulfurique	0,17 %
Acétate d'éthyle	1,33 %
Acétone	0,90 %
Ethanol à 96°	7,44 %

EXAMEN DES JEUNES RAMEAUX EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante

Papier Durieux 122

Solvant de PARTRIDGE, durée 16 heures, température
18° ± 1°

10 µl par tache.

Teinture : 1 ml = 1 gramme de drogue.

A Rf 0,50 et 0,30 deux taches de fluorescence bleue aux ultraviolets et donnant une coloration rouge orangé avec le réactif de DRAGENDORFF : alcaloïdes.

On rencontre aussi une trainée de Rf compris entre 0,6 et 0,8 qui donne faiblement les réactions des dérivés flavoniques.

EXTRAITS OBTENUS PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

L'extrait éthéro-pétrolique en dehors de la chlorophylle ne montre aucun produit intéressant. Il en est de même pour les extraits étheré et éthéro-acétique qui renferment seulement des traces de dérivés flavoniques.

L'extrait chloroformique montre une tache réagissant en rouge-orangé avec l'iodobismuthate de potassium, de Rf = 0,90. L'extrait acétonique présente une tache analogue mais de Rf = 0,50 : alcaloïdes.

Dans l'extrait éthanolique on décèle la présence d'un alcaloïde $R_f = 0,50$ et de traces de composés flavoniques de R_f compris entre 0,5 et 0,80.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE :

Durée 1 h 30

Tension de 400 volts

Electrolyte : solution d'acide formique environ N

Tache de 10 μ l.

Teinture au 1/5.

On rencontre tous les alcaloïdes des feuilles à l'état de traces ; toutefois la base migrant à 70 mm de la ligne médiane est plus importante.

CHAPITRE III.

ÉTUDE DES ALCALOÏDES.

A. — EXTRACTION ET FRACTIONNEMENT :

Au cours des essais préliminaires, a été mise en évidence la présence de principes alcaloïdiques et flavoniques. Etant donné le peu de matière première à notre disposition nous avons recherché les méthodes permettant d'extraire simultanément ces deux catégories de substances à partir du même échantillon. Nous avons employé l'extraction au Soxhlet par les solvants neutres ou légèrement acides.

EXTRACTION PAR LE CHLOROFORME (Lot n° 1) :

600 grammes de feuilles de *Teclea sudanica* pulvérisées sont introduits dans un appareil de Soxhlet. Après une macération de 24 heures dans le chloroforme l'extraction est poursuivie pendant 5 heures. Les solutés chloroformiques sont vert-foncé ; après concentration et repos à la glacière ils ne donnent aucun précipité. Après évaporation complète du solvant on obtient un résidu sec de 0,54 g (rendement 9 %) vert, d'odeur aromatique. Ce résidu est redissous dans environ 2 litres d'éther-chloroforme (3-1 en volume). La solution chloroformique est ensuite introduite dans une ampoule à décantation et épuisée par une solution d'acide sulfurique environ N jusqu'à réaction sensiblement nulle au réactif de MAYER.

Les solutions acides réunies sont ensuite alcalinisées par un excès d'ammoniaque concentrée et épuisées par le mélange éther-chloroforme dans un extracteur rotatif. Les solutés éthéro-chloroformiques sont mis en contact avec du sulfate de sodium pur anhydre, puis concentrés sous pression réduite au bain-marie et enfin évaporés à sec sous vide phosphorique.

On recueille un résidu de 2,56 g (Rdt = 0,43 %) de couleur jaune, ayant une forte tendance à la résinification à l'air. Le produit ainsi obtenu présente les réactions des alcaloïdes. Dans l'éthanol à 96° il est incomplètement soluble et laisse un produit cristallin qui, examiné au microscope, se montre formé

de prismes courts et de fines aiguilles groupées en oursins. L'étude chromatographique du produit brut selon les techniques décrites met en évidence trois taches d'alcaloïdes, d'inégale importance, et de fluorescences différentes en lumière de Wood.

EXTRACTION PAR L'ETHER DE PÉTROLE (Lot n° 2) :

L'extraction par ce solvant a été conduite de la même façon qu'avec le chloroforme, sur 250 grammes de poudre de feuilles. Mais ici la concentration et le séjour au réfrigérateur amènent la précipitation d'une forte proportion de chlorophylle et de stérols. Rendement en extrait sec : 2,65 %.

Les solutés éthéro-pétroliques filtrés sont épuisés dans une ampoule à décantation par l'acide sulfurique environ N. Les liqueurs acides sont ajustées à pH 7 par l'ammoniaque concentrée et épuisées par le chloroforme. On extrait ainsi les bases brutes comme indiqué plus haut. On obtient 1,58 grammes (Rdt = 0,63 %) d'un produit jaune verdâtre peu hygroscopique, donnant les réactions des alcaloïdes ; l'examen en chromatographie sur papier ainsi qu'en électrophorèse montre la présence de trois bases dont une mineure.

FRACTIONNEMENT ET SÉPARATION DES ALCALOÏDES :

Les alcaloïdes totaux (1,58 g) sont mis à macérer quelques heures dans 30 ml d'éthanol à 96° à froid, la partie insoluble est épuisée par l'éthanol bouillant, on passe avant complet refroidissement sur un filtre en verre fritté (G4). On recueille ainsi une substance formée de fines aiguilles, qu'on lave à plusieurs reprises par l'éthanol tiède et qu'on sèche sous vide phosphorique. Le produit est ensuite soumis à plusieurs recristallisations dans l'éthanol, puis dans le benzène bouillant. La base obtenue (alcaloïde A, Rdt = 0,03 %) a un point de fusion instantané de 256°-257° au bloc Maquenne.

Les liqueurs mères sont concentrées sous vide et évaporées à sec. Le résidu, soit 1,30 g, est dissous dans le benzène à l'ébullition, la solution jaune obtenue est laissée refroidir à la température du laboratoire, sans aucune formation de précipité. Cette solution est ensuite soumise à la chromatographie sur alumine : 30 grammes d'alumine MERCK pour 1 gramme de produit à fractionner, dans une colonne de 310 × 19 mm. Cette colonne est préparée de la façon suivante : après avoir ajusté un bouchon de liège muni d'un robinet de verre, on ferme celui-ci et on remplit la colonne de benzène, puis

on ouvre le robinet et, sans que le solvant cesse de couler, on introduit l'alumine qui se sédimente ainsi régulièrement. On verse alors la solution alcaloïdique. Une fois l'adsorption effectuée, on élue successivement par le benzène, l'éther sulfurique, le chloroforme et le méthanol. On recueille les fractions de 15 en 15 ml. Chacune d'elle est soumise à l'examen aux U.V., au test au DRAGENDORFF et, si ce dernier est positif, à l'électrophorèse sur papier. Le test au DRAGENDORFF consiste à disposer sur un papier à chromatographie des gouttes de 10 à 20 μ l, et, après séchage, à le tremper dans le réactif de Dragendorff dilué. En cas de présence d'alcaloïdes les taches apparaissent colorées en jaune orangé plus ou moins intense.

Cette étude systématique des éluats par électrophorèse sur papier présente de gros avantages :

— Opérer sur des éluats sans concentration préalable (sensibilité de l'ordre de 2 μ g par tache).

— Rapidité (en 1 h 30 au maximum on peut examiner une quinzaine de fractions).

— Enfin, et c'est là son plus grand intérêt, elle permet de réunir les fractions qui présentent un seul et même alcaloïde ; celles-ci sont concentrées, évaporées donnant ainsi un produit dans un état de pureté assez avancé.

A titre d'exemple nous donnerons la marche suivie pour fractionner 1,30 grammes de produits bruts débarrassés par l'éthanol de l'alcaloïde A.

I. — Elution par le benzène : 270 ml.

Fractions	Couleur	U.V.	Test au Dragendorff	Ionogramme	
				U.V.	Dragendorff
1	incolore	bleu	0		
2	»	»	0	vert	
3	»	»	++++	jaune-violet	1 tache
4	»	»	+++++	»	»
5	»	bleu-violet	»	»	»
6	»	»	+++++	vert-violet	»
7	»	»	»	»	»
8	»	»	+++++	violet	»
9	»	»	»	»	»
10	»	»	+++	»	»
11	»	»	++	»	»
12	»	»	+	»	»
13	»	»	+	»	»
14	»	»	+	»	»

Nous avons ainsi recueilli 18 fractions de 15 ml chacune.

— Les fractions 1 et 2 ne donnant pas la réaction des alcaloïdes ont été rejetées.

— Les éluats 3, 4, 5 et 6 bien que ne présentant qu'une seule tache au DRAGENDORFF renferment des substances fluorescentes aux rayons ultra-violets et plus importantes que l'alcaloïde. Ces fractions évaporées donnent un résidu de 0.30 g et dont le point de fusion est de 182°-185° au bloc Maquenne.

— Les fractions 7, 8, 9, 10 et 11 ne présentent qu'une seule tache violette aux U.V. et rouge violacé au réactif à l'iodobismuthate de potassium ; elles sont réunies, concentrées sous vide au bain-marie puis évaporées à sec. Elles donnent un résidu de 0,13 g formé de prismes blancs nacrés dont le point de fusion instantané au bloc Maquenne est de 206°C. Une recristallisation du produit dans l'éthanol à 96° bouillant et ensuite dans le benzène donne un alcaloïde B dont le point de fusion (bloc Maquenne) est constant : 210°C.

— Les autres fractions benzéniques ne laissent qu'un résidu de 0,03 g de produit brut représentant quelques mg de la même base B.

II. — Elution par l'éther sulfurique : 150 ml.

Fractions	Couleur	U.V.	Test au Dragendorff	Ionogramme	
				U.V.	Dragendorff
1	incolore	bleu-violet	+++	gris-jaune	1 tache
2	»	»	»	bleu-jaune	»
3	jaune	0	++	bleu-jaune vert	»
4	»	»	+	»	»
5	jaune-vert	»	+	»	»
6	»	»	±	»	0

A partir de la fraction n° 6 on n'obtient plus de réaction des alcaloïdes mais les éluats continuent à être colorés ; nous avons poursuivi l'éluion jusqu'à la dixième fraction.

Les fractions 2, 3, 4 et 5 contiennent un seul alcaloïde accompagné d'une très grande quantité de substances fluorescentes aux U.V. ; par recristallisations successives dans des

solvants différents (éthanol, benzène) nous avons pu séparer quelques milligrammes d'un produit alcaloïdique, de fluorescence jaune champagne aux U.V. et de point de fusion 175°C au bloc Maquenne (alcaloïde C).

L'élution a ensuite été poursuivie par le chloroforme puis le méthanol, mais ces deux derniers solvants ne nous ont pas permis de séparer d'autres alcaloïdes.

B. — ÉTUDE DES ALCALOÏDES EXTRAITS.

I. — ÉTUDE DE LA BASE A (Fig. 21) :

Cette base, cristallisée en fines aiguilles groupées en oursins de couleur blanc rosé, est insipide, insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques à froid. Elle est soluble dans

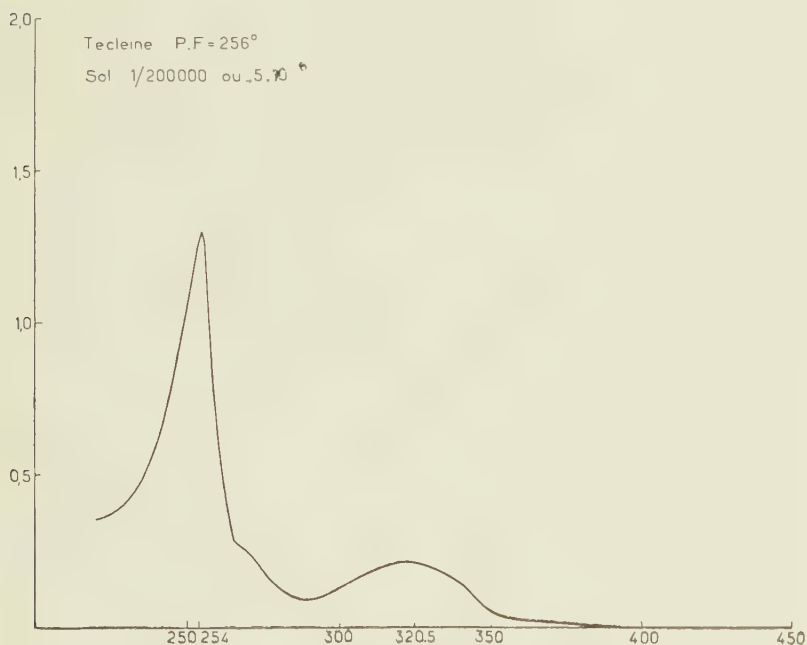


FIG. 19. — Spectre ultraviolet de la « técléine ».

le méthanol, l'éthanol à 96° et le benzène à l'ébullition. La solution benzénique reste en sursaturation à froid mais précipite rapidement dès qu'on l'agite, ou au contact de particules solides. Sur colonne d'alumine elle n'est pas éluee par les

différents solvants organiques. On peut toutefois la récupérer après macération dans l'alcool acétique. La base est aussi soluble dans un excès d'ammoniaque et dans une solution de soude à 1 %, ce qui exige des précautions lors de l'extraction.

La base cristallisée dans le benzène fond à 256°-257°C au bloc Maquenne.

Son spectre ultraviolet déterminé sur une solution à $5 \cdot 10^{-6}$ dans l'éthanol à 96° à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM S.P. 500 montre (fig. 19) : des maximums à 254 m μ et 320-325 m μ ; des minimums à 290 m μ et 400 m μ .

Le spectre infrarouge (fig. 20) a été effectué sur une suspension de la base dans le Nujol, avec l'appareil de BAIRD, il a été noté des bandes d'absorptions pour : 2,90 — 6,75 — 7,40 — 8,60 — 9,15 — 10,60 — 13,3 et 13,85 μ . La première bande correspondrait à un groupement OH.

En chromatographie ascendante sur papier Durieux 122 ou Arches 301, avec comme solvant entraîneur le mélange alcool isoamylique, éther de pétrole, acide acétique et eau : 3/1/3/3 v/v ; on obtient à 20°C au bout de 16 heures, une tache de Rf : 0,70, de fluorescence vert olive en lumière ultraviolette et de couleur jaune orangé pâle avec le réactif de DRAGENDORFF.

En électrophorèse sur papier avec l'appareil de MACHÉNEUF et comme électrolyte une solution d'acide formique environ N, cet alcaloïde ne donne qu'une seule tache allongée de couleur uniforme jaune orangé après DRAGENDORFF. Sa migration est de 28 mm par rapport au galactose.

L'analyse élémentaire, effectuée sur le produit séché sous 20 millimètres de Hg à 110°C pendant 2 heures, donne les résultats suivants : $C_{13}H_9O_5N$. Calculé C % : 60,23 ; H % : 3,47 ; N % : 5,40. Trouvé C % : 60,18 ; H % : 3,89 ; N % : 5,55.

Le dosage des groupements méthoxylés par la méthode de VIEBOCK et BRECHER indique une teneur de 11,5 %. Calculé pour un méthoxyle 11,92 %.

Réactions colorées :

Réaction de LABAT : quelques cristaux de la base sont additionnés de 2 ml d'acide sulfurique concentré, 5 gouttes d'une solution éthanolique à 5 % d'acide gallique, on porte le tout au bain-marie bouillant ; au bout de quelques minutes, il se développe une coloration vert émeraude indiquant la présence de groupement méthylène dioxy.

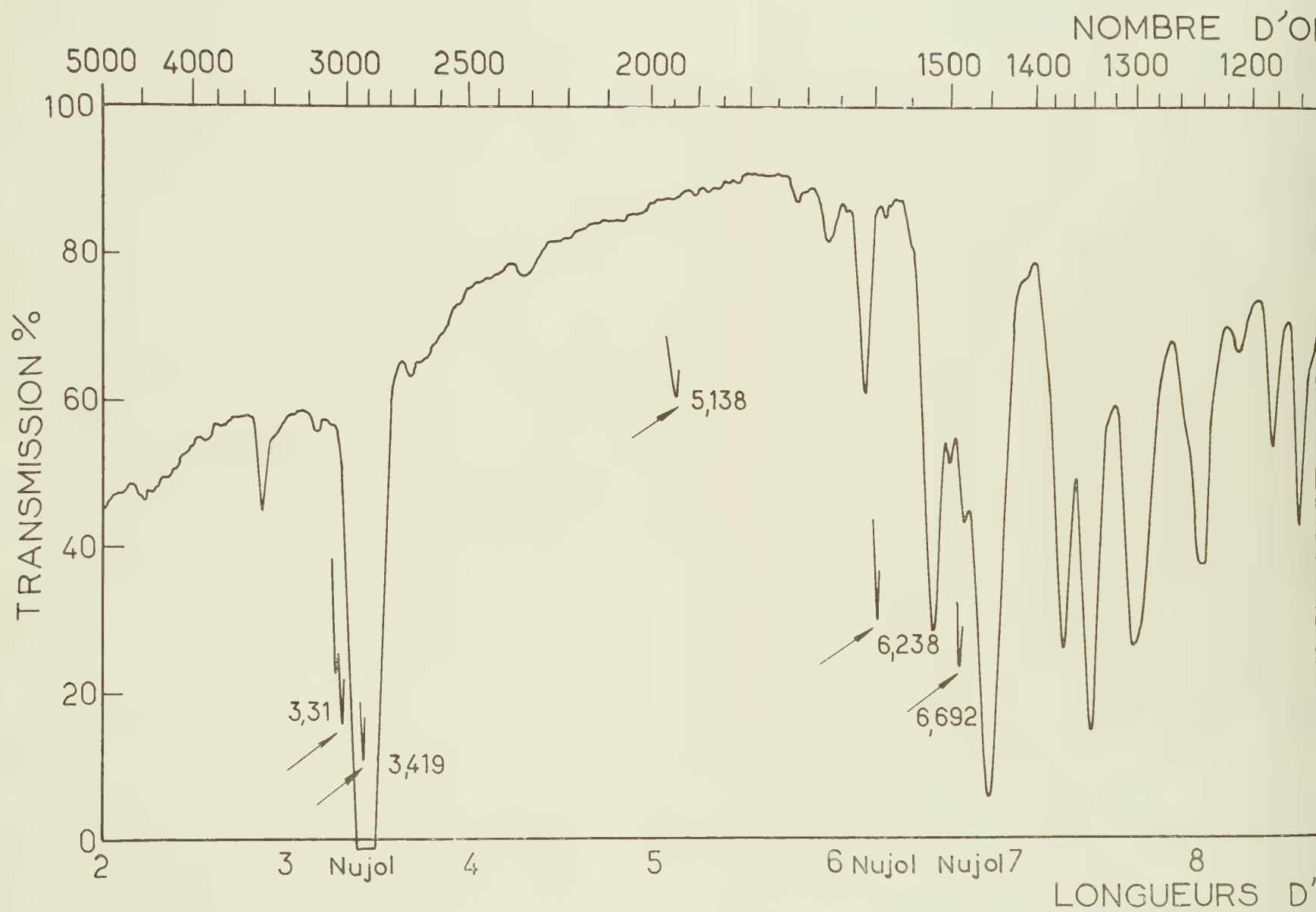
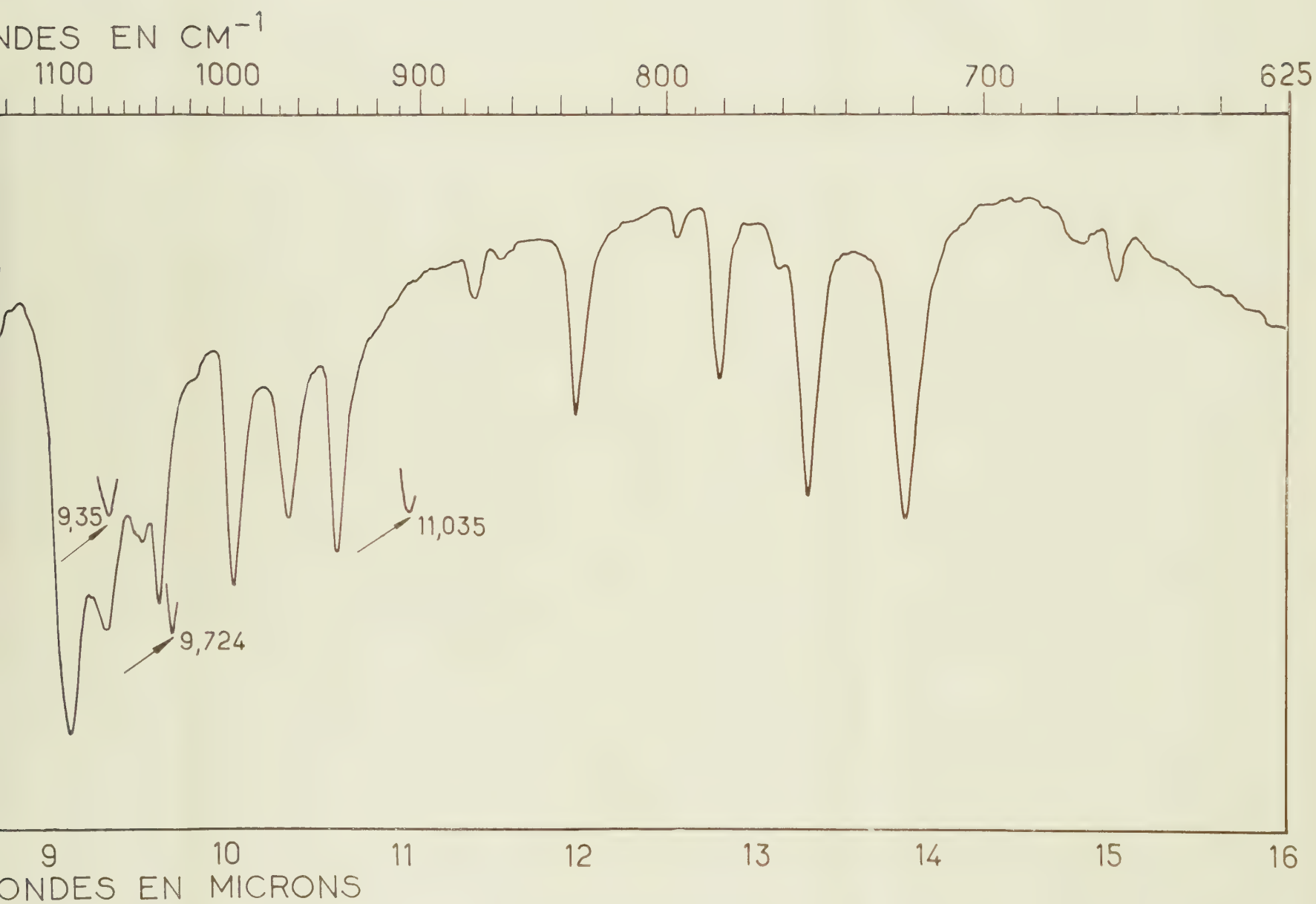


FIG. 20. Spectre



infrarouge de la téléline.

D'autre part, des réactions pratiquées sur le produit ont permis de mettre en évidence la présence d'un hydroxyle phénolique :

— Quelques cristaux de la base ajoutés à 10 ml d'eau distillée, additionnés d'un cristal de ferrieyanure de potassium, d'une goutte de perchlorure de fer et de 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré produisent une coloration puis un précipité de bleu de Prusse.

— Avec quelques ml de solution alcoolique de perchlorure de fer additionnés d'une parcelle de produit on obtient une coloration verte.

— 5 ml de solution d'acide sulfanilique à 2 % dans l'acide acétique à 5 %, plus 1 ml de solution de nitrite de sodium dans l'alcool à 60°, plus 1 ml de soluté de la base fournissent une coloration rouge orangé.

D'autres colorations furent obtenues :

— Teinte vert bleu avec l'acide sulfurique concentré à froid, devenant bleue à chaud.

— Coloration rouge orangé à froid avec le réactif sulfo-formolé de MARQUIS, passant au vert olive à chaud.

— Le réactif de WASICKY (paradiméthylamino-benzaldéhyde en solution sulfurique) donne une coloration jaune à froid, virant au rouge cinabre à chaud.

— L'action du réactif phosphovanadique de MANDELIN provoque des traînées violettes à froid et une teinte vert pistache à chaud.

— A la teinte marron à froid obtenue avec le réactif sulfo-sélénieux de LAFON fait place une teinte violette à chaud.

— Enfin le réactif phosphomolybdique de FROEDHE donne une coloration verdâtre à chaud.

Obtention de sels :

Sulfate : à une solution éthanolique de la base obtenue à chaud on ajoute un excès d'acide sulfurique. On chauffe légèrement au bain-marie. Par refroidissement lent il se forme un précipité de fines aiguilles nacrées, celles-ci sont recueillies sur un filtre en verre fritté (G 4), lavées à plusieurs reprises par l'éthanol à 96°, séchées sous vide phosphorique. Ce sulfate fond à 230°C (bloc Maquenne) avec décomposition.

Picrolonate : obtenu de la même façon que le sulfate. Le produit recueilli, lavé par l'éthanol, l'éther, séché puis recristallisé dans l'éthanol, a un point de fusion instantané de 145°C.

CONCLUSION :

Les caractères physico-chimiques de l'alcaloïde A et de ses sels ne paraissant correspondre à aucun alcaloïde connu, nous proposons pour cette substance le nom de *Técléine* [199].

Le spectre ultraviolet comparé à ceux de quelques dérivés de la dictamnine connus (voir tableau p. 48) fait penser à l'existence d'un noyau dictamnine chez la *Técléine*, qui serait une « hydroxy-méthylène-dioxy-dictamnine ».

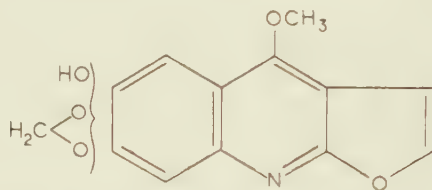


FIG. 21. — Técléine base.

La dictamnine est elle-même une « 4 méthoxy-furo (2',3'-2,3) quinoléine ». Elle a été isolée d'autres Rutacées : *Dictamnus albus*, par THOMS et DAMBERGIS [254] ; par ASAHINA, OHTA

et INUBUSE [21] et de la variété *turkestanicus* par KOVALENKO [157] ; ainsi que des écorces et des feuilles d'*Evodia littoralis*, Endl. par COOK et HAYNES [71] et de *Casimiroa edulis*, LLave et Lex. par IRIARTE, KINCL, ROSENKRANZ et SONDHEIMER [144].

II. — ETUDE DE LA BASE B (fig. 24) :

Cette base cristallise bien en prismes courts, incolores, de saveur insipide. Elle est insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans le méthanol et l'éthanol à froid en conférant à ces solutions une légère fluorescence violette en lumière naturelle et bleu violacé en lumière de Wood. Elle est soluble

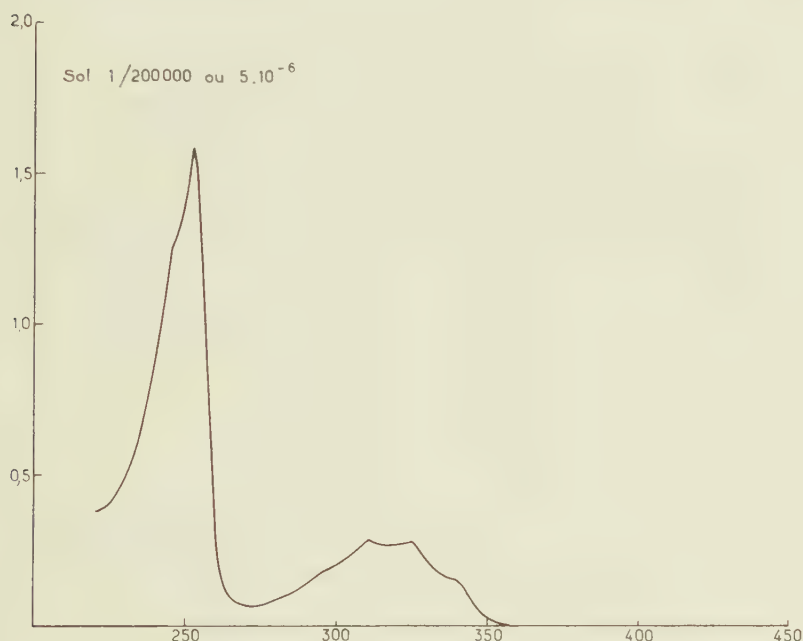


FIG. 22. — Spectre ultraviolet de la flindersiamine.

dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle à froid, très soluble dans les solvants déjà indiqués à chaud ainsi que dans le benzène.

Son point de fusion instantané au bloc Maquenne est de 210°C .

Le spectre ultraviolet de la base, déterminé de la même façon que pour la técléine montre (Fig. 22) :

Des maximums à 252 — 310 et 325 m μ

Des minimums à 270 et 315-320 m μ .

Le spectre infrarouge, effectué sur une suspension du produit dans le Nujol, avec l'appareil de BAIRD, a mis en évidence l'existence des bandes d'absorption pour : 3,43 — 6,09 — 6,58 — 7,58 — 8,70 — 9,10 — 10,7 et 11,97 μ . La bande à 6,09 pourrait correspondre au noyau quinoléine (Fig. 23).

En chromatographie ascendante sur papier Durieux 122 et Arches 301, avec comme solvants entraîneurs le mélange de Partridge ou le mélange alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau distillée 3/1/3/3 v/v, la base donne une seule tache de Rf = 0,85-0,92 de fluorescence bleu-violacé et de couleur violacée au réactif de DRAGENDORFF.

L'électrophorèse sur papier de ce produit dans les conditions suivantes : (appareil de MACHEBOEUF, tension de 400 volts et comme électrolyte une solution d'acide formique environ N, durée 1 h 30) ne fournit qu'une seule tache de migration 40 mm par rapport au galactose.

L'analyse élémentaire effectuée sur la base desséchée sous 20 mm de Hg à 110°C pendant 2 heures a donné les résultats suivants :

Trouvé : C % = 61,68 — 61,82 ;
H % = 4,08 — 4,37 ;
N % = 5,33 — 5,28 ;

Calculé : pour C₁₄H₁₁O₅N :

C % = 61,54 ;
H % = 4,03 ;
N % = 5,13.

Le dosage des groupements méthoxylés par la méthode de VIEBOCK et BRECHER indique une teneur de 23,3 %. Calculé pour deux méthoxyles : 22,71 %.

Réactions colorées :

Réaction de LABAT (acide gallique en milieu sulfurique) : appliquée à quelques cristaux de la base donne une coloration vert émeraude indiquant la présence d'un groupement méthylène-dioxy.

Contrairement à la técléine, le produit ne donne aucune des réactions de la fonction phénol.

L'acide sulfurique concentré donne une teinte jaune vert à froid virant au bleu à chaud.

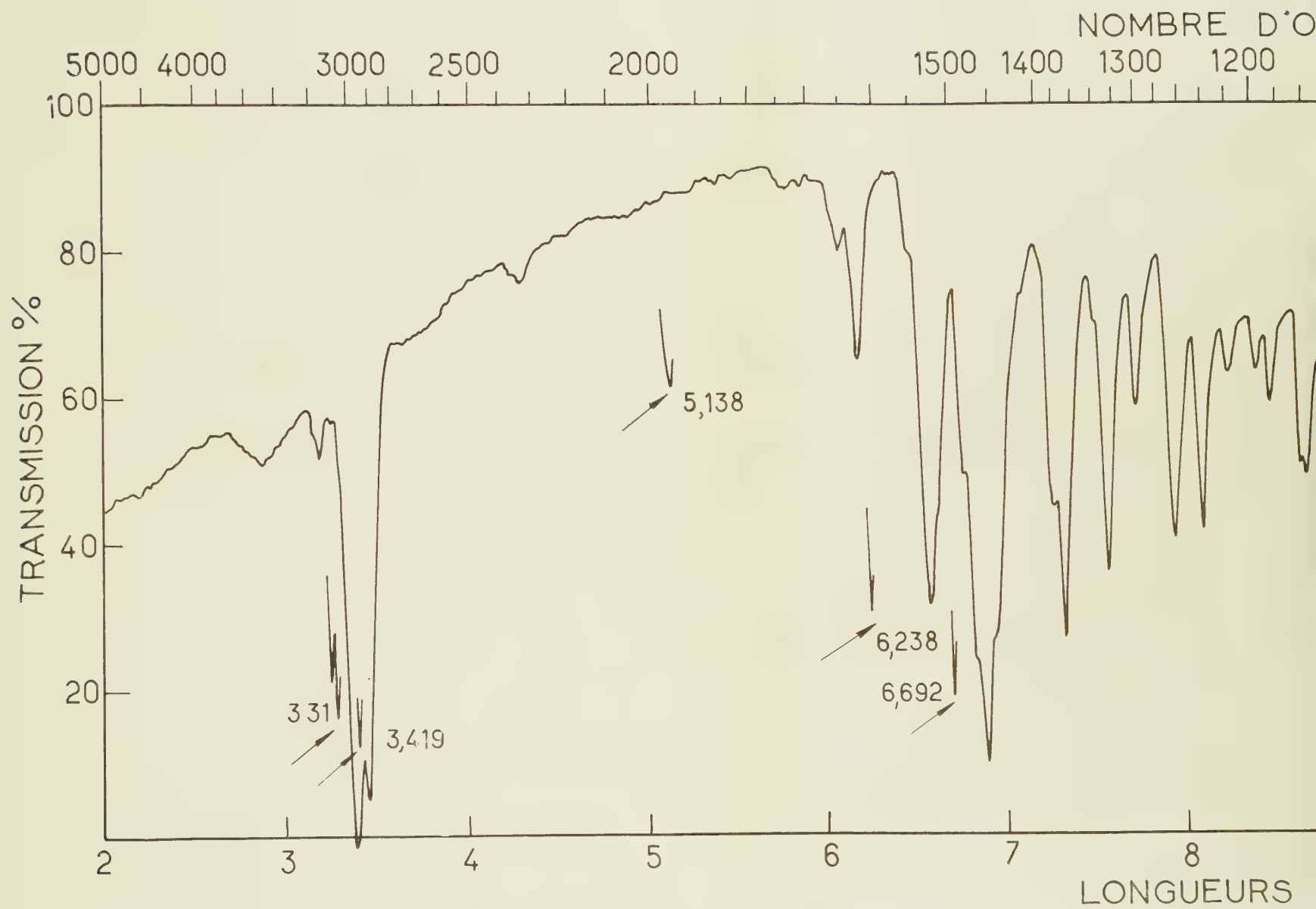
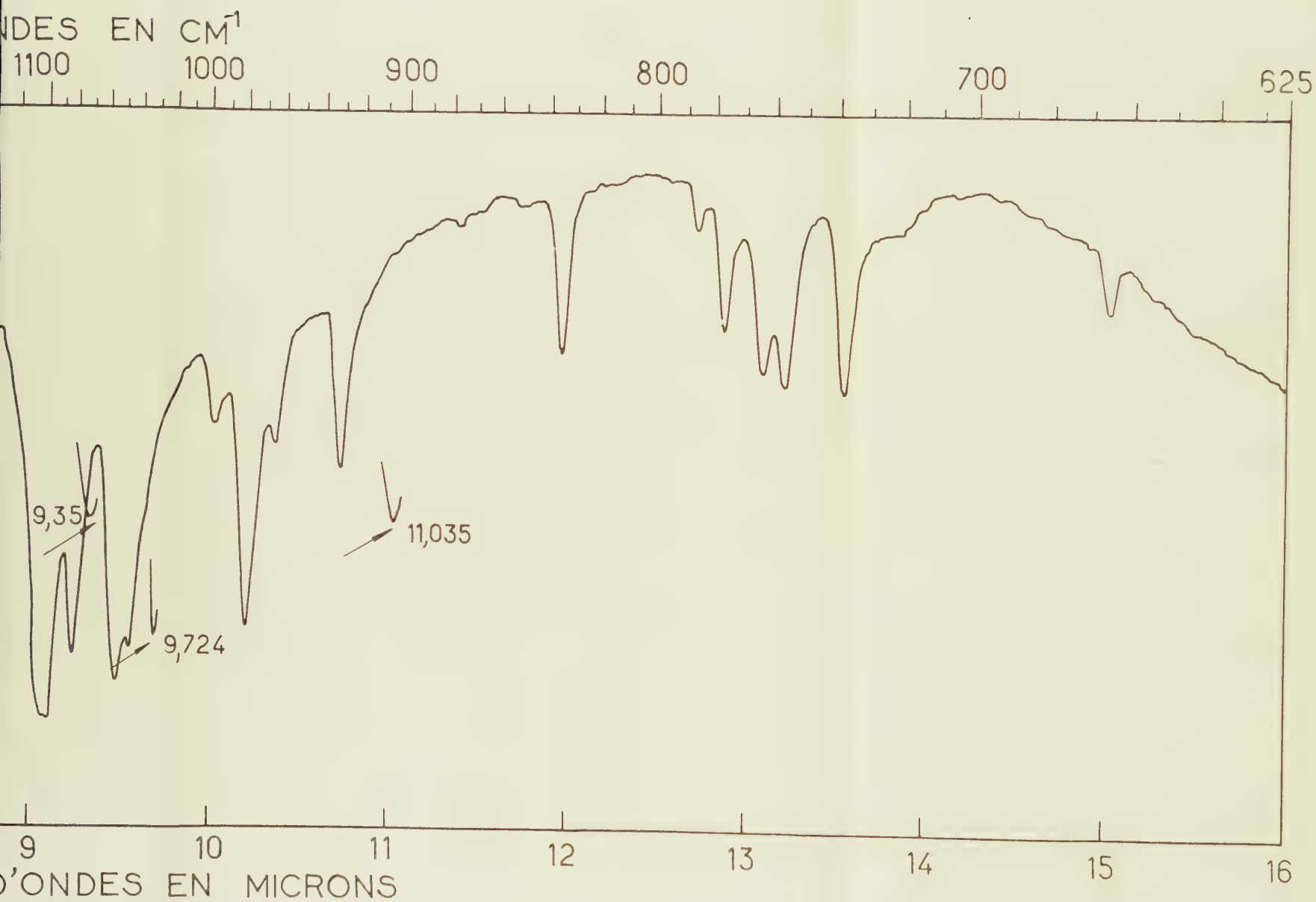


FIG. 23. — Spectre inf



ouge de la flindersiamine.

A la coloration rouge grenadine donnée par le réactif de MARQUIS à froid fait suite une teinte gris-violet à chaud.

Le réactif de WASICKY donne une couleur rose à froid et orangée à chaud.

Le réactif sulfomolybdique provoque une coloration bleu lavande à froid et bleu de Prusse à chaud.

Le réactif sulfovanadique donne une teinte bleu outremer à froid et violette à chaud.

Enfin le réactif sulfosélénieux devient noir à froid et bleu à chaud.

Un picrate cristallisé a pu être préparé : Une solution éthanolique saturée de l'alcaloïde B est additionnée d'une solution saturée d'acide picrique. Au bout de quelques minutes on voit se former un précipité cristallin de picrate jaune qui est recueilli sur un filtre en verre fritté, lavé par l'éthanol à 96° à froid, puis par l'éther sulfurique, enfin séché et recristallisé dans l'éthanol ; son point de fusion est de 201°-202° C au bloc Maquenne.

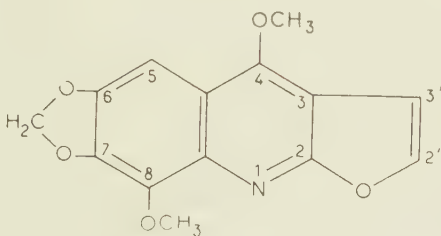
D'après ces constantes physico-chimiques, les résultats de l'analyse élémentaire ainsi que la présence d'une fonction méthylène-dioxy et de deux groupements méthoxylés, cet alcaloïde nous semble identique à la flindersiamine déjà isolée de Rutacées australiennes du genre *Flindersia* :

F. collina, F. M. Bailey par ANET, GILHAM, GOW et RITCHIE [4].

F. bourjotiana, F. Muell. par CANNON, HUGHES, PRICE et RITCHIE [47].

F. maculosa, F. Muell. par BROWN, GILHAM, HUGHES et RITCHIE [41].

D'après ANET, GILHAM, GOW et RITCHIE la flindersiamine est une « 8 méthoxy-6,7 méthylène-dioxy dictamnine » d'après les résultats de l'analyse de son picrate [4].



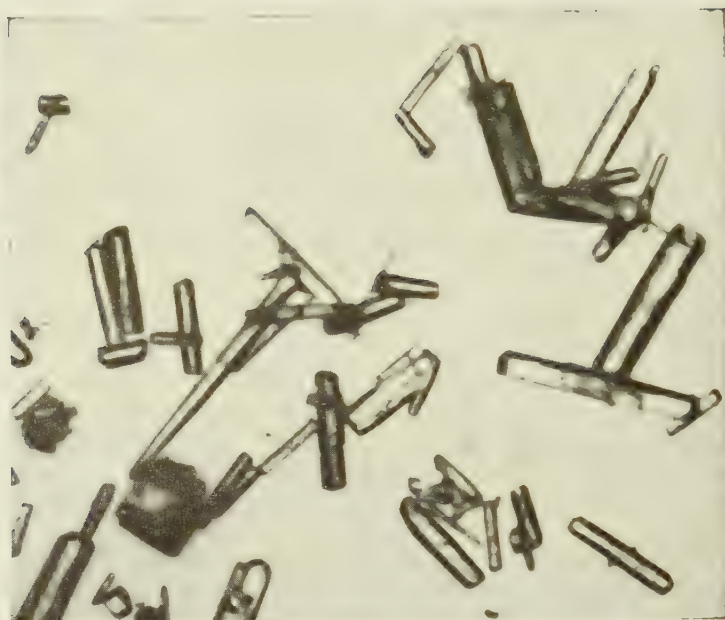


FIG. 24. — Flindersiamine base.

III. ETUDE DE LA BASE C :

Le peu de produit extrait, quelques milligrammes, ne nous a pas permis de faire une étude physico-chimique complète. Quelques déterminations seulement ont été pratiquées.

Cette base cristallise en longues aiguilles de couleur jaune, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des solvants organiques. Cristallisée dans l'éthanol elle fond à 175°C au bloc Maquenne.

Son spectre ultraviolet, déterminé sur une solution éthanolique de concentration 1.10^{-5} , à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam S.P. 500 montre :

des maximums à 276 et 395 m μ

des minimums à 225 — 350 et 400 m μ .

En chromatographie sur papier Arches 301 et avec comme solvant entraîneur le mélange : alcool isoamylique — éther de pétrole — acide acétique — eau distillée 3/1/3/3 v/v, on obtient au bout de 16 heures et à 20°C une tache de fluores-

Ce précipité présente une réaction de la cyanidine positive, rouge orangé, de même que les eaux-mères. Une seconde concentration, suivie de repos à la glacière, permet de recueillir 0,13 g du même produit. Rendement total : 0,20 %.

Le soluté éthéro-acétique du deuxième épuisement, jaune serin, est soumis aux mêmes manipulations que précédemment et donne :

pour la première concentration : 2 grammes de produit ;

pour la seconde concentration : 0,5 grammes du même produit ;

soit un rendement total de : 0,40 %.

Extraction par l'acétate d'éthyle + 5 % d'éthanol.

Trois épuisements furent effectués. Chacune des solutions jaunes obtenues est traitée comme indiqué plus haut. On obtient les rendements suivants :

Premier épuisement : 1 %

Second épuisement : 0,45 %

Troisième épuisement : 0,40 %.

L'épuisement de la drogue est poursuivi par l'acétone et l'éthanol. Les solutions, de couleur brune, donnent une réaction de la cyanidine positive, mais dans tous les cas on obtient des produits résinifiés difficiles à recueillir.

II. — EXTRACTION A PARTIR DE 250 GRAMMES DE FEUILLES (Lot n° 2) :

L'épuisement des 250 grammes de feuilles sèches de *Teclea sudanica*, ayant servi à extraire les alcaloïdes est continué.

Après l'extraction par l'éther de pétrole, l'épuisement des marcs est poursuivi successivement par le chloroforme et l'éther sulfurique. Les solutions vertes obtenues sont concentrées à volume réduit. Le rendement respectif en extrait sec des deux solutés est : 3,15 % et 0,25 %. L'étude chromatographique et ionographique sur papier des deux extraits montre l'absence de dérivés flavoniques et la présence de traces de produits alcaloïdiques.

Extraction par l'acétate d'éthyle.

Cette opération, conduite comme au chapitre précédent permet d'obtenir un rendement en dérivés flavoniques bruts de : 0,70 %, en trois épuisements.

CHAPITRE IV.

LES DÉRIVÉS FLAVONIQUES.

Dans les essais préliminaires nous avons mentionné, outre les alcaloïdes, la présence des dérivés flavoniques. Nous avons même essayé de mettre au point une technique qui nous permette d'extraire l'un et l'autre produit. Dans tous les cas c'est la technique de l'extraction au Soxhlet par les solvants successifs qui fut employée.

I. — EXTRACTION DE 600 GRAMMES DE FEUILLES (Lot n° 1) :

L'épuisement des 600 grammes de feuilles sèches de *Teclea sudanica* ayant servi à extraire les alcaloïdes (chapitre précédent) est poursuivi.

Après extraction par le chloroforme neutre, le marc séché est épuisé par l'éther sulfurique dans les mêmes conditions. Les solutés éthéro-sulfuriques, d'un vert foncé, sont concentrés sous pression réduite et placés dans un réfrigérateur. L'étude en chromatographie ascendante sur papier et en électrophorèse de cette solution montre l'absence de dérivés flavoniques et alcaloïdiques. Rendement : 0,5 %.

Extraction par l'acétate d'éthyle.

Cette opération fut répétée deux fois avec renouvellement du solvant.

La première liqueur extractive, jaune-vert presque brune, se trouble légèrement par refroidissement. Elle est alors concentrée sous pression réduite, une première fois au 2/3 de son volume initial. Il apparaît un précipité floconneux jaune-brun. Après un séjour de 24 heures au réfrigérateur, ce précipité est recueilli par centrifugation et mis immédiatement à sécher sous vide phosphorique, car il se résinifie très vite au contact de l'air, puis pesé : 1,23 g.

Ce précipité présente une réaction de la cyanidine positive, rouge orangé, de même que les eaux-mères. Une seconde concentration, suivie de repos à la glacière, permet de recueillir 0,13 g du même produit. Rendement total : 0,20 %.

Le soluté éthéro-acétique du deuxième épuisement, jaune serin, est soumis aux mêmes manipulations que précédemment et donne :

pour la première concentration : 2 grammes de produit ;

pour la seconde concentration : 0,5 grammes du même produit ;

soit un rendement total de : 0,40 %.

Extraction par l'acétate d'éthyle + 5 % d'éthanol.

Trois épuisements furent effectués. Chacune des solutions jaunes obtenues est traitée comme indiqué plus haut. On obtient les rendements suivants :

Premier épuisement : 1 %

Second épuisement : 0,45 %

Troisième épuisement : 0,40 %.

L'épuisement de la drogue est poursuivi par l'acétone et l'éthanol. Les solutions, de couleur brune, donnent une réaction de la cyanidine positive, mais dans tous les cas on obtient des produits résinifiés difficiles à recueillir.

II. — EXTRACTION A PARTIR DE 250 GRAMMES DE FEUILLES (Lot n° 2) :

L'épuisement des 250 grammes de feuilles sèches de *Teclea sudanica*, ayant servi à extraire les alcaloïdes est continué.

Après l'extraction par l'éther de pétrole, l'épuisement des marcs est poursuivi successivement par le chloroforme et l'éther sulfurique. Les solutions vertes obtenues sont concentrées à volume réduit. Le rendement respectif en extrait sec des deux solutés est : 3,15 % et 0,25 %. L'étude chromatographique et ionographique sur papier des deux extraits montre l'absence de dérivés flavoniques et la présence de traces de produits alcaloïdiques.

Extraction par l'acétate d'éthyle.

Cette opération, conduite comme au chapitre précédent permet d'obtenir un rendement en dérivés flavoniques bruts de : 0,70 %, en trois épuisements,

Extraction par l'acétate d'éthyle saturé au demi par l'eau.

En trois extractions on obtient un rendement de : 1,4 % de dérivés flavoniques bruts.

III. — EXTRACTION PAR LE MÉTHANOL (Lot n° 2) :

150 grammes de poudre de feuilles de *Teclea sudanica*, sont épuisés à reflux par le méthanol. La colature obtenue, d'un vert foncé, donne une réaction positive de la cyanidine ; elle est concentrée à sec au bain-marie sous pression réduite. Le résidu est repris par l'eau distillée bouillante. La solution rouge qui en résulte est filtrée à chaud. Le filtrat limpide de couleur rouge foncé donne une belle réaction de cyanidine rouge sang. Cette solution est ensuite mise sous une couche d'éther sulfurique et placée dans un réfrigérateur.

Au bout d'une semaine aucun précipité ne s'est formé. La solution examinée en chromatographie sur papier révèle la présence d'alcaloïdes. Ces derniers sont alors extraits par l'éther sulfurique, puis le chloroforme. Enfin le soluté aqueux est épuisé dans une ampoule à décantation par l'acétate d'éthyle.

La solution éthéro-acétique est concentrée sous pression réduite au bain-marie jusqu'à début de trouble, et placée au réfrigérateur. Au bout d'une semaine on recueille 0,30 grammes de produits flavoniques qui, examinés en chromatographie, montrent deux taches dont l'une est fluorescente en bleu en lumière ultraviolette.

FRACTIONNEMENT ET PURIFICATION
DES DÉRIVÉS FLAVONIQUES.

Les produits flavoniques bruts obtenus par les différents procédés décrits plus haut sont souillés d'impuretés diverses (traces de résines, matières grasses et sucres libres), ils sont très hygroscopiques, de couleur jaune-grisâtre. Ils présentent tous une réaction positive de la cyanidine, rouge-orangé, ne passant pas entièrement dans l'alcool isoamylique. Leur point de fusion est peu net.

I. — CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION SUR COLONNE.

La chromatographie sur colonne ayant donné parfois de bons résultats pour la séparation des flavones, nous avons appliqué cette méthode aux produits bruts provenant des extractions par les solvants organiques.

1) *Colonne de cellulose anhydre* : Dans un tube de verre pyrex (460 × 11 mm) terminé par un robinet, on tasse régulièrement 40 grammes de poudre de cellulose anhydre Durieux. 2 grammes de flavones brutes sont pulvérisées dans un mortier avec un poids égal de cellulose, le mélange est placé dans la partie supérieure de la colonne. On élue en suite successivement par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther sulfurique, et l'éther acétique. On recueille les fractions de 15 en 15 ml.

Les éluats éthéro-pétroliques (250 ml) n'entraînent pas les flavones, mais sur le résidu d'évaporation d'une partie aliquote la réaction de LIEBERMANN est positive (20 mg).

Les éluats chloroformiques (250 ml) laissent un résidu de 30 mg donnant également une réaction positive avec le réactif de Liebermann.

L'éther sulfurique (400 ml) donne 0,04 g d'une substance analogue.

L'acétate d'éthyle (1000 ml) : les 65 fractions recueillies sont soumises à la chromatographie ascendante sur papier Durieux 122 avec comme solvant entraîneur le mélange diphasique de PARTRIDGE, on remarque l'identité de composition de toutes les fractions entre elles. On note ainsi la présence de deux taches de fluorescence grise, et bleue identiques à celles données par le produit de départ.

2) *Colonne de cellulose anhydre avec solvants hydratés.*

Le montage de la colonne a été effectué comme dans le cas précédent, avec 1 gramme de dérivés flavoniques bruts. Les solvants éluants ont été successivement :

Acétate d'éthyle additionné de 20 % de chloroforme, saturés d'eau : 250 ml.

Acétate d'éthyle additionné de 10 % de chloroforme, saturés d'eau : 150 ml.

Acétate d'éthyle saturé d'eau : 245 ml.

Acétate d'éthyle additionné de 10 % d'acétone, saturés d'eau.

Acétate d'éthyle additionné de 20 % d'acétone, saturés d'eau.

Méthanol.

Aucune séparation n'a été obtenue.

3) *Tour à tour des colonnes de kieselguhr, de Magnésol (*) et d'alumine*, furent essayées. L'élution par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther sulfurique, l'acétate d'éthyle pur puis

(*) Silicate de magnésium.

additionné de 5 % d'éthanol, n'a donné aucun produit flavonique. Ces dérivés sont fortement retenus sur la colonne et ne sont même pas élués à l'ébullition.

II. — EPUISEMENT PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS DANS UN MICRO-KUMAGAWA.

3,40 grammes de flavonnes brutes, extraites par l'acétate d'éthyle à demi saturé d'eau distillée, sont mélangés intimement avec un poids égal de kieselguhr et placés dans la petite allonge d'un micro Kumagawa, puis épuisés successivement par : chloroforme, éther sulfurique, acétate d'éthyle pur et puis saturé au demi par l'eau. Entre chaque solvant, le mélange flavonique est sorti de l'appareil, placé dans une cupule et séché sous vide phosphorique.

Epuisement par le chloroforme rectifié (150 ml) : Au bout de deux heures d'épuisement, le soluté chloroformique jaune est concentré à 20 ml. Il donne par refroidissement un produit gris surnageant. Ce dernier est recueilli, séché et pesé (0,2 gramme), il donne la réaction des stérols (LIEBERMANN et SAL-KOWSKY), son examen en chromatographie sur papier montre la présence de pigments chlorophylliens, ainsi que de traces d'alcaloïdes.

2) *Epuisement par l'éther sulfurique (150 ml) :* en deux heures ce solvant n'entraîne aucun produit flavonique.

3) *Epuisement par l'acétate d'éthyle :* quatre épuisements de (150 ml) furent effectués. Chacune des solutions jaunes obtenues est concentrée sous pression réduite. Il se forme par refroidissement un précipité jaune. Après un repos de 48 heures à la glacière, il est recueilli par centrifugation, lavé par quelques ml d'acétate d'éthyle, enfin séché sous vide. Les quatre précipités après examen en chromatographie sur papier sont réunis et pesés : 0,426 g. Ce produit donne une réaction de la cyanidine positive : rouge-orangé avec le magnésium et lilas avec le zinc.

4) *Epuisement par l'acétate d'éthyle saturé au demi par l'eau :*

Quatre épuisements de 150 ml chacun furent réalisés comme indiqué plus haut. Les soluté extractifs furent soumis aux mêmes manipulations que dans le cas précédent, et donnent en définitive : 0,63 g de produit présentant une réaction de SHIBATA positive.

L'examen en chromatographie sur papier (voir p. 89) des produits flavoniques obtenus avec les deux derniers solvants, montre une tache grise aux rayons ultraviolets, de R_f : 0,32 et une trainée jaune en lumière naturelle et bleue en lumière de WOOD et de R_f compris entre 0,4 et 0,8.

COMPOSITION DES DÉRIVÉS FLAVONIQUES.

Devant la difficulté d'obtenir un hétéroside cristallisé, nous avons songé à l'hydrolyse des dérivés flavoniques obtenus dans l'acétate d'éthyle au micro-Kumagawa.

Cette hydrolyse fut réalisée sur une suspension de 0,50 g de produit, dans 50 ml d'acide sulfurique environ N, portée au bain-marie bouillant pendant 4 heures.

La solution brunit du fait de la présence de sucres libres et donne un précipité noir qui ne donne pas la réaction de SHIBATA (cyanidine). On filtre chaud et laisse refroidir, il ne se forme aucun précipité au bout de 24 heures. On épuise la solution dans une ampoule à décantation par l'éther sulfurique.

Les solutés éthéro-sulfuriques jaunes donnent une réaction positive de la cyanidine, rouge orangé ; on concentre, évapore à sec et obtient une résine brune qui, examinée en chromatographie sur papier, donne 2 spots de R_f correspondant respectivement à ceux du kaempférol (R_f = 0,90) et du quercétol (R_f = 0,72).

La liqueur acide d'hydrolyse est neutralisée par le carbonate de baryum, filtrée et concentrée à 10 ml. Cette solution soumise à la chromatographie descendante (papier Arches 302, solvant : butanol — pyridine — eau 6/4/3 en v/v, durée 30 heures, révélateur phosphate d'aniline) montre la présence de galactose, glucose, fructose et rhamnose.

L'étude chromatographique dans les mêmes conditions d'un extrait aqueux (1 ml = 2 g de feuilles) et d'une solution à 10 % de flavones dans l'eau montre : dans les deux cas la présence de saccharose, de glucose et de fructose, les taches correspondant aux deux derniers oses étant plus intenses dans le deuxième cas.

D'après cette étude chromatographique on peut constater que :

1. — Le rhamnose et le galactose ne se trouvant pas à l'état libre dans la plante ne peuvent provenir que de l'hydrolyse d'un hétéroside flavonique ; celui-ci pourrait être le robinoside (Rf 0,30) qui est le 7 rhamnosido 3 robino-biosido (= rhamnosido galactose) kaempférol.

2. — La tache de glucose donnée par la liqueur d'hydrolyse est nettement plus importante que celle donnée par l'extrait aqueux ou la solution à 10 % de produit flavonique. On peut donc penser à la formation de glucose par hydrolyse d'un second hétéroside. En effet dans l'extrait aqueux de la drogue comme dans la solution aqueuse de flavones avant hydrolyse la tache de glucose est de même intensité que celle du fructose. Après hydrolyse des flavones brutes, la tache de glucose voit son intensité croître par rapport à celle du fructose.

CONCLUSION :

En conclusion les produits flavoniques de *Teclea sudanica* semblent constitués par deux hétérosides qui donnent par hydrolyse acide deux génines : le kaempférol et le quercétol, et trois sucres : le galactose, le glucose et le rhamnose.

Le kaempférol semble engagé dans la même combinaison que le galactose et le rhamnose (robinoside ?).

Le second hétéroside, peut être un glucoside du quercétol.

Le manque de matières premières ne nous à pas permis d'approfondir actuellement ces investigations.

Note : Les échantillons témoins de quercétol et de kaempférol provenaient de la collection du Laboratoire de Matière Médicale.

Le saccharose, sucre non réducteur, est révélé *in situ*, ayant été partiellement hydrolysé sous l'action du révélateur acide à l'étuve à 100°C.

ÉTUDE DU *TECLEA GRANDIFOLIA*, ENGL.

CHAPITRE I.

TRAVAUX ANTÉRIEURS.

Au cours de ces recherches nous avons eu connaissance du travail récent de GELLERT en Australie [108].

Cet auteur signale la présence d'alcaloïdes dans les écorces de *Teclea grandifolia*, Engl. mais n'a obtenu qu'un mélange amorphe. GELLERT s'est surtout attaché à l'étude des composés non basiques de l'extrait méthanolique. Après chromatographie sur colonne d'alumine, il élue successivement par l'éther de pétrole, le benzène et le chlorure de méthylène. A partir des éluats éthéro-pétroliques il a pu isoler un alcool aliphatique saturé en $C_{24}H_{50}O$ identifié par son point de fusion ($76^{\circ}5-77^{\circ}C$) et son diagramme aux rayons X au tétra-cosan-I-ol.

Il sépare aussi un stérol en $C_{24}H_{46}O$ ($F = 170^{\circ}5-171^{\circ}C$) donnant une coloration rose virant au bleu pâle avec le réactif de LIEBERMANN-BURCKARDT. Il ne s'agit pas de stigmastérol car le mélange avec un échantillon authentique de cette substance provoque une dépression du point de fusion ($140^{\circ}C$).

Dans les éluats benzéniques GELLERT caractérise un alcool triterpénique, le lupéol : $C_{30}H_{50}O$, dont il prépare l'acétate et le benzoate.

Enfin il isole un produit qu'il pense être du β -sitostérol ($F. = 133^{\circ}-134^{\circ}C$).

Dans l'éluat chlorure de méthylène, il signale une substance sirupeuse verte à fluorescence bleue en lumière de Wood.

CHAPITRE II.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

A. — LES FEUILLES.

Nous avons eu à notre disposition d'assez nombreux échantillons provenant de la Côte d'Ivoire, et cueillis en janvier et en juillet 1958.

HUMIDITÉ :

Par la méthode de l'entraînement azéotropique au xylène la teneur en eau est : 38,3 %.

Après séchage à la température du laboratoire, l'humidité de la drogue est encore de 6,72 %.

CENDRES TOTALES : 3,76 %.

ESSENCE : 1,5 % d'une essence légèrement jaune ambrée.

RECHERCHE DES FLAVONES :

Aucune coloration n'est obtenue par la réaction de SHIBATA, effectuée sur un infusé à 5 % et sur un extrait au 1/10. Nous avons conclu à l'absence de dérivés flavoniques.

RECHERCHE DES TANINS :

L'addition de quelques gouttes de perchlorure de fer à 1 ml d'un infusé de feuilles à 5 % provoque un abondant précipité grisâtre.

Le sous-acétate de plomb dans les mêmes conditions donne un précipité jaunâtre.

Le réactif de STIASNY ne produit qu'un louche. L'addition au filtrat, d'un excès d'acétate de sodium et de quelques gouttes d'alun de fer à 1 % ne change pas sensiblement la coloration. Nous avons conclu à l'absence de tanins catéchiques et galliques en quantité notable.

RECHERCHE ET DOSAGE DES ALCALOÏDES :

La recherche des alcaloïdes par les méthodes déjà décrites s'étant avérée positive, nous les avons dosés par la méthode de STAS-OTTO. Teneur : 1,70 %. Ces alcaloïdes totaux, de couleur brunâtre, présentent un aspect résineux. Ils sont solubles en toute proportion dans le méthanol, l'éthanol et le chloroforme ; peu solubles dans le benzène, l'éther sulfurique et l'acétate d'éthyle.

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Les rendements en extrait sec pour les différents solvants sont les suivants :

Ether de pétrole	3,45 %
Chloroforme	4,45 %
Ether sulfurique	1,20 %
Acétate d'éthyle	0,77 %
Acétone	0,44 %
Ethanol à 96°	16,35 %

ETUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante.

Papier Durieux 122, solvant : mélange de Partridge.

Durée 16 heures ; température $18^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Tache de 10 μ l.

Teinture : 1 ml = 1 g de feuilles.

Les chromatogrammes obtenus ont été identiques avec les teintures de feuilles fraîches et sèches ; On note à Rf : 0,83 une tache de fluorescence bleu-vert et une trainée comprise entre Rf : 0,70 et 0,85 et de fluorescence bleu-vif. Ces deux taches donnent une coloration orangée avec le réactif de DRAGENDORFF correspondant à des alcaloïdes.

Extrait aqueux : 1 ml = 1 g de plante.

Outre la présence d'une tache donnant la réaction des alcaloïdes (Rf : 0,40) on rencontre à Rf : 0,3 un spot se révélant en brun par le phosphate d'aniline (sucre réducteur).

Extraits obtenus par les solvants successifs.

1 ml = 2 grammes de feuilles.

L'extrait éthéro-pétrolique présente une tache donnant les réactions des alcaloïdes : Rf = 0,90.

L'extrait chloroformique présente une tache identique.

Les extraits éthéro-sulfurique et éthéro-acétique renferment des pigments chlorophylliens.

L'extrait acétonique montre une tache de fluorescence bleu-violet en lumière de Wood et de Rf : 0,80. Cette tache ne donne ni les réactions des alcaloïdes ni celles des flavones.

L'extrait éthanolique présente des taches de Rf : 0,45 et 0,35 donnant des colorations respectivement rouge-orangé et rouge-violacé avec le réactif de DRAGENDORFF et n'apparaissant qu'après 24 h.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

Appareil de Lérès : tension de 400 volts.

Electrolyte : solution d'acide formique environ N.

Durée 1 h 30.

Taches de 10 μ l placées à 1 cm de la ligne médiane.

Teinture au 1/5 de feuilles sèches.

7 taches d'alcaloïdes sont mises en évidence. Elles sont toutes colorées en jaune orangé par le réactif de DRAGENDORFF. Trois d'entre elles présentent une fluorescence en lumière ultra-violette : bleue, bleu-vert et bleue ; leur déplacement respectif vers la cathode est de 14,28 et 38 mm par rapport à la ligne médiane. Les quatre autres qui ne présentent aucune fluorescence migrent à 44, 59, 69 et 75 mm.

En conclusion les feuilles de *Teclea grandifolia*, Engl. ne renferment ni tanin ni dérivés flavoniques en quantité notable. Par contre elles sont assez riches en essence et possèdent une forte proportion d'alcaloïdes : 1,70 %. Ceux-ci sont présents dans la teinture et l'extrait aqueux. Lors de l'épuisement par les solvants successifs une petite quantité passe dans l'éther de pétrole, une plus importante dans le chloroforme, le reste n'est extrait que par l'éthanol à 96°.

B. — LES JEUNES RAMEAUX.

HUMIDITÉ :

Perte de poids par séjour à l'étuve : 7,75 %.

CENDRES TOTALES : 2,22 %.

RECHERCHE SUR L'INFUSÉ A 5 %.

— Absence de flavone.

— Absence de tanin.

— Présence d'alcaloïdes.

RECHERCHE DES DÉRIVÉS QUINONIQUES :

— Absence de dérivés quinoniques.

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Les rendements en extrait sec pour les solvants successifs sont les suivants :

Ether de pétrole	0,70 %
Chloroforme	1,75 %
Ether sulfurique	0,08 %
Acétate d'éthyle	1,14 %
Acétone	0,65 %
Ethanol à 96°	6,00 %

ETUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante.

Papier Durieux 122 — solvant de Partridge.

Durée 16 heures — température $18^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Taches de 10 μ l.

Teinture : 1 ml = 1 g de jeunes rameaux.

En dehors de quelques pigments chlorophylliens, on rencontre à Rf : 0,4-0,9 une trainée donnant la réaction des alcaloïdes au réactif de DRAGENDORFF.

Extrait aqueux : 1 ml = 2 grammes de drogue.

En plus de la trainée comprise entre les Rf : 0,5-0,8 et donnant la réaction des alcaloïdes, on remarque deux taches de Rf respectivement égal à 0,15 et 0,30 révélées par le réactif des sucres (phosphate d'aniline).

Extraits obtenus par les solvants successifs :

1 ml = 2 grammes de jeunes rameaux.

Seul l'extrait chloroformique montre la présence de dérivés alcaloïdiques.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

A partir de la teinture de jeunes rameaux au 1/5, il a été mis en évidence 7 taches d'alcaloïdes, se déplaçant vers la cathode.

CONCLUSION :

En conclusion les jeunes rameaux de *Teclea grandifolia*, Engl. ne renferment ni tanins ni dérivés flavoniques ; par contre on y rencontre les alcaloïdes des feuilles mais dans des proportions très faibles.

C. — LES ÉCORCES DE TRONC.

HUMIDITÉ : Perte de poids par séjour à l'étuve : 8,98 %.

CENDRES TOTALES : 6,47 %.

RECHERCHE SUR L'INFUSÉ A 5 % :

- Absence de flavones.
- Absence de dérivés tanniques en quantité notable.
- Présence d'alcaloïdes.

RECHERCHE ET DOSAGE DES ALCALOÏDES :

La recherche sur l'infusé à 5 % de la poudre d'écorces de tronc est positive.

La teneur en alcaloïdes déterminée par la méthode de Stass-Otto est de 3,65 %. Le résidu brun amorphe présente quelques réactions des alcaloïdes indoliques : coloration rouge vermillon avec l'acide sulfurique concentré à froid ; coloration verte virant au rose violacé à froid avec le réactif phosphovanillique.

RECHERCHE DES SAPONOSIDES : INDICE DE MOUSSE :

Les écorces de tronc de *Teclea grandifolia* ont un indice mousse de 330.

RECHERCHE DES DÉRIVÉS QUINONIQUES : absence de dérivés quinoniques.

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Le rendement en extrait sec pour les solvants successifs est

Ether de pétrole	2,05 %
Chloroforme	1,27 %
Ether sulfurique	0,05 %
Acétate d'éthyle	0,60 %
Acétone	0,64 %
Ethanol à 96°	12,90 %

ETUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante.

Papier Durieux 122 — Solvant de Partridge.

Durée 16 heures — Température : $18^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Tache de 10 μ l.

Teinture : 1 ml = 1 g d'écorces de tronc.

On remarque la présence de composés alcaloïdiques donnant une tache de Rf : 0,40, ainsi qu'une trainée comprise entre Rf 0,70 et 0,85.

Extrait aqueux : 1 ml = 2 g d'écorces.

Présence de taches alcaloïdiques de Rf : 0,40 et 0,60-0,85. On remarque aussi la présence de sucres réducteurs libres à Rf : 0,15 et 0,20.

Extraits obtenus par les solvants successifs : 1 ml = 2 g.

— Les extraits éthéro-pétrolique, éthéro-sulfurique, éthéro-acétique ne présentent aucun intérêt.

— L'extrait chloroformique présente une tache alcaloïdique de Rf : 0,90 révélée par le réactif de DRAGENDORFF et le réactif phosphovanillique.

— L'extrait éthanolique, en dehors de spots alcaloïdiques de Rf respectifs 0,45 et 0,65, montre une tache de fluorescence violette aux rayons ultraviolets, ne réagissant avec aucun des réactifs cités dans le chapitre des méthodes utilisées et comprise entre Rf 0,70 et 0,82.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

Sur la teinture au 1/5, il a été mis en évidence 5 taches d'alcaloïdes, migrant respectivement à 5 — 25 — 45 — 65 et 75 mm de la ligne médiane du papier ; seul le premier alcaloïde possède une fluorescence bleue en lumière de Wood. En dehors de ces alcaloïdes on remarque à 10, + 15, + 20 mm de la ligne médiane des spots de fluorescences respectives violette, bleu-vert et jaune-vert en lumière de Wood.

CONCLUSION :

Les écorces de tronc de *Teclea grandifolia* ne renferment ni tanins, ni dérivés flavoniques ; par contre on remarque la présence de composés alcaloïdiques abondants (3,65 %).

D. — LES ÉCORCES DE RACINES.

Deux échantillons ont été examinés, récoltés le premier en janvier, le second en juillet.

HUMIDITÉ : perte de poids à l'étuve.

Echantillon I : 8,42 %.

Echantillon II : 8,50 %.

CENDRES TOTALES :

Echantillon I : 8,10 %.

Echantillon II : 10,00 %.

RECHERCHES SUR L'INFUSE A 5 % :

— Absence de flavones.

— Absence de tanin.

RECHERCHE ET DOSAGE DES ALCALOÏDES : par la méthode de STAS-OTTO.

— Recherche sur l'infusé à 5 % : positive.

— Test sur papier : positif.

— Dosage par la méthode de STAS-OTTO : 5,13 % d'alcaloïdes totaux sous forme d'une masse brunâtre visqueuse.

INDICE DE MOUSSE : 500.

RECHERCHE DES DÉRIVÉS QUINONIQUES :

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS :

Le rendement en extrait sec pour les différents solvants est :

Ether de pétrole	0,95 %
Chloroforme	2,22 %
Ether sulfurique	0,05 %
Acétate d'éthyle	0,70 %
Acétone	0,50 %
Ethanol à 96°	13,87 %

ÉTUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante.

Papier Durieux 122. Solvant : mélange de Partridge.

Durée 16 heures. Température $18^{\circ} \pm 1^{\circ}$,

Tache de 10 μ l.

Teinture : 1 ml = 1 g d'écorces.

Une trainée alcaloïdique donnant une coloration rouge-orangée avec le réactif de Dragendorff, et ayant un Rf compris entre 0,7 et 0,85.

Extrait aqueux : 1 ml = 2 grammes de plante.

On remarque la présence d'alcaloïdes de Rf : 0,5 - 0,85 et 0,35, ainsi que deux sucres libres (Rf 0,18 et 0,23).

Extraits obtenus par les solvants successifs :

1 ml correspond à 2 grammes de poudre d'écorces de racines.

Les extraits éthéro-pétrolique, chloroformique, éthéro-acétique et acétonique présentent à Rf : 0,85 une tache d'alcaloïde donnant une coloration rouge-orangé avec l'iodobismuthate de potassium.

L'extrait éthanolique montre la présence de quatre taches d'alcaloïdes de Rf respectifs : 0,85, 0,75, 0,55 et 0,3. Les deux dernières, colorées en rouge violacé, n'apparaissent qu'au bout de 12 à 24 heures.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

Quatre alcaloïdes sont mis en évidence sur une teinture au 1/5 ; ils migrent par rapport à la ligne médiane du papier à 28, 34, 66, et 75 mm. Ils sont colorés en rouge-orangé par le réactif de DRAGENDORFF sauf le premier qui donne une teinte jaune-orangée. Seul celui qui migre à 34 mm est fluorescent en jaune-vert en lumière ultraviolette.

CONCLUSION :

En résumé, nous rencontrons dans les écorces de racines de *Teclea grandifolia*, Engl. les constituants déjà signalés à propos des feuilles et des jeunes rameaux. Nous n'avons pu mettre en évidence de dérivés flavoniques, tanniques et quinoniques, mais les alcaloïdes sont particulièrement abondants (5,13 %).

E. — LES FRUITS.

Les fruits de *Teclea grandifolia* Engl. étant difficiles à récolter les échantillons qui nous ont été adressés par la Mission BOUQUET-DEBRAY, sont peu importants : deux lots respectivement de 80 et 200 grammes de fruits frais.

Les dosages de l'humidité et des cendres furent effectués sur la drogue séchée au laboratoire à l'air libre.

L'essence ne fut pas dosée pour les motifs invoqués plus haut.

HUMIDITÉ : perte de poids par séjour à l'étuve : 12,15 %.

CENDRES TOTALES : 3,36 %.

RECHERCHES SUR L'INFUSÉ A 5 % : absence de dérivés flavoniques, tanniques et quinoniques.

RECHERCHE DES ALCALOÏDES :

— La recherche sur l'infusé à 5 % est positive ; ainsi que le test sur papier au réactif de DRAGENDORFF.

ETUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER :

Chromatographie ascendante.

Papier Arches 302.

Solvant entraîneur, mélange : alcool isoamylique-
éther de pétrole-acide acétique-eau : 3/1/3/3 ; v/v.

Durée 16 heures. Température $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Taches de 10 μ l.

Teinture : 1 ml = 2 grammes de fruits frais.

On remarque à Rf : 0,85, 0,60, 0,55 et 0,50 des taches donnant une réaction positive à l'iodobismuthate de potassium, les deux premières apparaissant aussitôt après la révélation.

Le réactif à l'isatine montre des taches colorées :

en violet à Rf = 0,60 et 0,50,

en bleu-vert à Rf = 0,55,

en bleu à Rf = 0,35-0,45 et 0,20.

On note aussi la présence de sucres libres réagissant avec le phosphate d'aniline (Rf = 0,20 et 0,30).

Extrait alcoolique :

L'extrait alcoolique à poids égal de fruits frais soumis à la chromatographie sur papier montre, outre les spots obtenus avec la teinture, une tache de Rf : 0,95, jaune en lumière ordinaire et en lumière de Wood, mauve aux ultraviolets après traitement par la potasse alcoolique et enfin bleue après révélation au trichlorure d'antimoine en solution alcoolique.

L'acide sulfurique concentré donne une coloration bleue avec ce même extrait, indiquant la présence de dérivés caroténoïdiques.

ETUDE EN ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER :

Une teinture à poids égal de fruits frais est soumise à l'électrophorèse sur papier par la méthode décrite plus haut.

On note, migrant à 0, 15, 22, 28, 37 et 70 mm par rapport au galactose des taches donnant la réaction des alcaloïdes. Elles présentent respectivement des fluorescences bleu-vif, bleu-vert et bleu, en lumière ultraviolette ; seuls les spots migrant à 22 et 52 mm ne sont pas révélés par la lumière de Wood.

CONCLUSION :

On caractérise dans les fruits de *Teclea grandifolia*, Engl. outre la présence d'alcaloïdes, des acides aminés, des sucres et des caroténoïdes.

CHAPITRE III.

EXTRACTION DES ALCALOÏDES.

A. — A PARTIR DES FEUILLES.

STABILISATION ET EXTRACTION PAR LE MÉTHANOL.

1) 600 grammes de feuilles fraîches de *Teclea grandifolia* sont stabilisés dans 7 litres de méthanol bouillant, l'ébullition est maintenue 30 minutes. On filtre, sèche les feuilles, l'alcool méthylique est distillé sous pression réduite jusqu'à un volume de 600 ml. Cette solution est alors additionnée d'une quantité d'eau distillée nécessaire à la précipitation de la chlorophylle, on filtre, concentre à nouveau jusqu'à un volume de 200 ml pour chasser le méthanol. L'extrait aqueux ainsi obtenu est mis au réfrigérateur pendant 48 heures, il laisse déposer un léger précipité grisâtre (0,35 g) qui n'a pu être identifié.

La solution aqueuse est introduite dans une ampoule à décantation et épuisée par l'acétate d'éthyle. Ces solutions éthéro-acétiques sont agitées avec de l'acide sulfurique environ N ; les solutions acides, alcalinisées par l'ammoniaque, sont alors épuisées par l'éther chloroforme (3/1 en vol.). Les solutés éthéro-chloroformiques, après un séjour de quelques heures sur sulfate de sodium pur et anhydre, sont concentrés sous pression réduite jusqu'à apparition d'un louche. L'addition d'acide chlorhydrique à 5 % provoque la précipitation d'un produit jaune formé de fines aiguilles groupées en houppettes ayant les caractères d'un chlorhydrate d'alcaloïde (0,05 g) (alcaloïde I-Rdt : 0,01 %).

La solution aqueuse primitive ainsi traitée est à son tour alcalinisée dans une ampoule à décantation par l'ammoniaque

en présence d'éther-chloroforme. Il se produit un précipité résineux. L'épuisement est poursuivi. Les solutions éthéro-chloroformiques sont enfin évaporées et donnent un résidu alcaloïdique (0,29 g alcaloïde II-). Le précipité résinifié est recueilli sur entonnoir de Büchner et, après séchage sous vide phosphorique, représente 4,97 g de base brute grisâtre ayant les caractères du produit II. Ces substances donnent en particulier des réactions colorées avec les réactifs de WASICKY et phosphovanillique.

2) Enfin les mares sont introduits dans un lixiviateur ; après une macération de 48 heures dans l'acide chlorhydrique à 3 % on poursuit la lixiviation à raison d'une goutte toutes les 10 secondes. On recueille 3 litres d'une solution brun rougeâtre qui, alcalinisée par l'ammoniaque, donne un précipité brun pulvérulent de 4,84 g, recueilli sur entonnoir de Büchner. Ce précipité est presque insoluble dans les solvants organiques. Il se dissout dans les acides dilués et donne les réactions générales des alcaloïdes.

LIXIVIATION PAR LE CHLOROFORME ALCOOLIQUE :

Cette méthode a déjà été utilisée en particulier par PALMER [193] pour extraire les alcaloïdes de certains *Fagara* ; nous lui avons apporté quelques modifications tenant compte de la présence de l'alcaloïde I-.

100 grammes de poudre de feuilles sèches sont lixiviées à froid par l'éther de pétrole. L'opération est continuée jusqu'à ce que le résidu d'évaporation de quelques ml de solvant ne donne plus les réactions des stérols (LIEBERMANN et SALKOWSKY). Rendement en extrait éthéro-pétrolique : 3,3 %.

La poudre est ensuite séchée et alcalinisée par une solution saturée de carbonate de sodium. Après une macération de 48 heures dans un mélange chloroforme-éthanol absolu (9-1 en volume), la lixiviation est poursuivie avec ce solvant jusqu'à réaction nulle au réactif de MAYER. On distille alors à sec, le résidu est repris par 20 ml d'acide acétique cristallisable. La solution acétique est versée dans 10 volumes d'eau glacée, le ballon est rincé avec 1 à 3 ml d'acide acétique qui est ajouté à la solution glacée. Il se forme un précipité colloïdal qui ne se décante pas malgré un séjour de 96 heures au réfrigérateur. L'addition d'acétone à la solution glacée provoque la formation un précipité résineux qu'on élimine par filtration ; par distillation sous pression réduite de l'acétone, il se forme un

nouveau précipité. La solution acétique filtrée est introduite dans une ampoule à décantation et épuisée par l'acétate d'éthyle. A partir des solutions éthéro-acétiques a pu être séparé comme précédemment l'alcaloïde I, à l'état de chlorhydrate bien cristallisé.

Les eaux mères sont alcalinisées par le carbonate de sodium en poudre et épuisées par le chloroforme ; à partir de la solution chloroformique 0,05 gramme de produit II ont été extraits.

EXTRACTION AU SOXHLET.

1. — *Ether de pétrole puis chloroforme alcalin.*

Ether de pétrole : sur 50 grammes de poudre de feuilles sèches : après une macération d'une nuit, l'épuisement est poursuivi pendant 6 heures. Ce solvant enlève des traces d'alcaloïde. Rendement en extrait sec : 3,60 %.

Chloroforme ammoniacal : le marc séché est imbibé d'ammoniaque à 10 % et épuisé par le chloroforme. A partir de cet extrait et après purification habituelle en milieu acide ; on obtient 0,60 g d'alcaloïdes bruts (Rdt : 1,20 %) qui, d'après l'examen en électrophorèse, se trouvent être un mélange des bases I et II et de traces d'alcaloïdes mineurs.

2. — *La méthode précédente a été modifiée de façon à séparer d'abord l'alcaloïde I.*

Ether de pétrole. — 200 grammes de poudre de feuilles sèches ont été soumis à l'extraction par l'éther de pétrole. Une petite quantité d'alcaloïdes a été obtenue à partir de ce solvant après concentration, épuisement par l'acide sulfurique N., alcalinisation et traitement par le chloroforme. Cette base brute a été reprise par le minimum d'acétate d'éthyle ; l'addition d'acide sulfurique à cette solution produit un précipité de 0,05 g d'un sulfate jaune bien cristallisé (F = 215° C au bloc Maquenne). Il correspond à la base I d'après l'électrophorèse et la chromatographie sur papier.

Acétate d'éthyle. — Trois extractions de 6 heures chacune, avec renouvellement de solvant, furent effectuées. Les deux premiers extraits concentrés et placés au réfrigérateur, laissent déposer un précipité vert, formé de chlorophylle et de produits non alcaloïdiques. Le troisième extrait a été concentré à deux reprises et a formé deux précipités : 0,40 g et 0,49 g d'un produit jaune crème très léger ne présentant ni les réactions des flavonoïdes (cyanidine), ni celles des alcaloïdes. A partir des

solutions éthéro-acétiques concentrées et par la méthode décrite précédemment on obtient quelques milligrammes de sulfate de l'alcaloïde I.

Chloroforme. — Après alcalinisation des marcs par l'ammoniaque le chloroforme a permis d'extraire 3,00 grammes d'alcaloïdes bruts (Rdt = 1,50 %) ayant les caractères du produit II.

CONCLUSION.

En conclusion, les feuilles de *Teclea grandifolia*, Engl. renferment des alcaloïdes dont l'un peut être séparé directement à l'état de chlorhydrate ou de sulfate cristallisé, le second produit présentant certaines réactions des alcaloïdes indoliques.

B. — A PARTIR DES ÉCORCES DE TRONC.

STABILISATION ET EXTRACTION PAR L'ÉTHANOL A 96°.

Effectuée comme pour les feuilles sur 200 grammes d'écorces de tronc. Après concentration et séparation d'un précipité de chlorophylle et de stérols, l'alcool est chassé et l'extrait est épuisé par le chloroforme ammoniacal. Par la méthode habituelle sont obtenus 1,75 grammes de base brute.

Les marcs sont alcalinisés par l'ammoniaque à 10 % et épuisés dans un appareil de Soxhlet par l'éther sulfurique ; on extrait finalement 0,67 g environ d'une base brunâtre que l'on lave successivement par l'éther de pétrole et l'éther sulfurique.

L'électrophorèse sur papier des produits extraits comparés à ceux provenant des feuilles montre la présence en quantité notable de la base II déjà isolée des feuilles ; quant à l'alcaloïde I il ne se trouve qu'à l'état de traces ainsi qu'un troisième alcaloïde de fluorescence bleue.

Différentes autres méthodes ont été utilisées, en particulier celles déjà préconisées pour l'extraction d'alcaloïdes indoliques.

EXTRACTION PAR LIXIVIATION A FROID.

1. — 200 grammes de poudres d'écorces de tronc sont lixiviés par l'éther de pétrole à froid (Rdt : 3,20 %). On enlève ainsi une grande partie des graisses, de la chlorophylle et des traces d'alcaloïdes.

La poudre est ensuite séchée et alcalinisée par une solution saturée de carbonate de sodium. Après une macération de 48 heures dans du chloroforme, la lixiviation est poursuivie avec le même solvant jusqu'à réaction nulle au réactif de MAYER.

L'extraction des alcaloïdes est continuée par la méthode habituelle. Le rendement en alcaloïdes bruts par cette méthode est très faible, de l'ordre de 0,05 %.

2. — *Ether ammoniacal*. — Comme dans le cas précédent, 100 grammes de poudre d'écorces de tronc, après dégraissage à l'éther de pétrole, sont séchés et alcalinisés par une solution d'ammoniaque à 10 %. Ils sont ensuite lixiviés par trois litres d'éther sulfurique rectifié. Par la méthode habituelle on sépare 1,35 grammes de base brute. L'examen en électrophorèse sur papier du produit montre la présence d'une forte proportion de base II, de traces de la base I ainsi qu'un troisième alcaloïde en quantité très faible.

Extraction par l'alcool acétique [102]. — 150 grammes de drogue sont lixiviés par l'alcool acétique (700 ml d'éthanol à 96° — 300 ml d'acide acétique à 15 %). On recueille 1 litre de soluté. L'extrait est divisé en deux fractions :

a) Une fraction de 200 ml est concentrée à froid sous pression réduite (20 mm de Hg) jusqu'à élimination de l'alcool. La liqueur acétique obtenue est filtrée pour séparer un précipité de stérols et de chlorophylle. Le filtrat est alcalinisé par l'ammoniaque concentré dans une ampoule à décantation et épuisé par l'éther sulfurique. La solution éthérée est lavée à plusieurs reprises par l'eau distillée, puis mise sur sulfate de sodium anhydre. Enfin on concentre et évapore. On recueille ainsi 0,11 g de base brute, de couleur marron, hygroscopique.

b) La seconde fraction est concentrée à chaud sous pression réduite pour éliminer l'alcool. Le précipité formé par refroidissement de la solution est recueilli sur filtre en verre fritté. On lave sur le filtre par l'éther de pétrole qui dissout les stérols qui sont obtenus après évaporation du solvant (Rdt = 0,40 %).

Une électrophorèse et une chromatographie sur papier effectuées sur la liqueur acétique montrent la présence de deux taches respectivement rose et bleu-vert après traitement par le réactif phosphovanillique, la seconde seule étant révélée par le réactif de DRAGENDORFF. A la suite de différents essais cette

base a pu être séparée par la solubilité de son acétate dans le chloroforme ; les solutés acétiques ont été épuisés par ce solvant. Le soluté chloroformique après un séjour sur sulfate de sodium pur et anhydre est évaporé à sec, il laisse un résidu de 1,1 g d'acétate d'alcaloïde de couleur brune, qui se résinifie facilement à l'air. La reprise par le méthanol ne donne aucun produit cristallisé.

Les eaux mères étant alcalinisées par l'ammoniaque, épuisées par l'éther sulfurique il se forme une forte émulsion difficile à détruire et l'opération a été abandonnée.

EXTRACTION DANS UN APPAREIL DE SOXHLET.

1°) *Méthode courante.* — L'extraction au Soxhlet est conduite comme dans le cas des feuilles.

100 grammes de poudre d'écorces de tronc, après dégraissage par l'éther de pétrole (Rdt : 2,2 %) sont séchés et humectés par une solution d'ammoniaque à 10 %. Ils sont ensuite soumis à l'épuisement au chloroforme (4 épuisements de 5 heures) avec chaque fois renouvellement du solvant). Les solutions chloroformiques après concentration sont épuisées par l'acide sulfurique N ; après alcalinisation par l'ammoniaque les solutions acides sont agitées avec du chloroforme, qui par évaporation, donne 1,72 gramme de base brute de couleur marron, pulvérulente. Ce produit semble constitué par l'alcaloïde II.

2°) *Méthode personnelle.* — 400 grammes de drogue après dégraissage comme dans le cas précédent sont séchés et soumis à l'extraction par l'éther acétique. Cette opération fut répétée plusieurs fois avec le même solvant (pH voisin de 6).

Le premier extractum est concentré à deux reprises ; entre chaque concentration on laisse les solutions séjourner au réfrigérateur 24 heures et on recueille le précipité formé par centrifugation. On obtient ainsi 1,85 g de produit beige qui ne présente ni les réactions des alcaloïdes, ni celles des flavones.

Le deuxième extrait soumis aux mêmes manipulations donne 1,56 de produit identique au précédent, le troisième 1,89 g de produit.

Les solutions mères contiennent des traces de l'alcaloïde I.

Les marcs séchés sont imbibés d'ammoniaque à 10 % et épuisés par le chloroforme qui donne par la méthode habi-

tuelle 8,68 g de produit ayant les réactions et les caractères de l'alcaloïde II.

3°) *Extraction par l'éther sulfurique.* — Après dégraissage par l'éther de pétrole, 100 grammes de poudre d'écorces de tronc sont séchés et imbibés par une solution de carbonate de sodium à 20 % et extraits dans un appareil de Soxhlet par l'éther sulfurique (2 épuisements de 8 heures). Les solutions éthérées sont concentrées sous pression réduite au bain-marie puis introduites dans une ampoule à décantation et épuisées par une solution d'acide sulfurique environ N. Les solutions acides sont à leur tour lavées par l'éther de pétrole et l'éther sulfurique qui enlèvent les graisses et des traces d'alcaloïdes, puis elles sont soumises à trois lavages par le chloroforme, et par l'acétate d'éthyle dans le but de séparer l'alcaloïde I. La solution ainsi lavée est alcalinisée par l'ammoniaque (pH = 8) et épuisée à son tour par l'éther sulfurique. On obtient ainsi 1,06 g de base brute résinifiée qui, reprise par le minimum de méthanol chaud ne donne aucun produit cristallisé.

4°) *L'alcool acétique.* — Dans les proportions indiquées plus haut l'alcool acétique est employé. Après évaporation de l'alcool, la solution, alcalinisée par du carbonate de sodium en poudre en présence d'éther, donne une émulsion tenace, difficile à détruire.

CONCLUSION.

Les écorces de tronc semblent surtout riches en alcaloïdes II.

C. — A PARTIR DES ÉCORCES DE RACINES.

STABILISATION ET EXTRACTION PAR L'ÉTHANOL A 96°.

Effectuée comme pour les feuilles sur 50 grammes d'écorces de racines. Après concentration et séparation de 0,54 g de produits non alcaloïdiques, l'alcool est chassé et la solution aqueuse résultante est épuisée à son tour par le chloroforme ammoniacal. Par la méthode habituelle on obtient 1,87 g de base brute (Rdt = 3,9 %).

Les mares sont alcalinisés par l'ammoniaque à 10 % et épuisés pendant 5 heures dans un appareil de Soxhlet par le chloroforme. On extrait finalement 0,75 g d'une base amorphe et pulvérulente.

L'examen en électrophorèse sur papier des produits extraits montre qu'ils sont constitués par un mélange de bases I et II ainsi que d'une base mineure.

Le rendement final en bases brutes après les deux opérations s'élève à 5,44 %.

EXTRACTION AU SOXHLET.

Nous avons employé la même technique que précédemment.

1°) *Méthode courante.* — 50 grammes d'écorces de racines, après un dégraissage de 10 heures par l'éther de pétrole (Rdt : 1,25 %), sont séchés et humectés par une solution d'ammoniaque à 10 % puis soumis à l'extraction par le chloroforme pendant 6 heures. Il se forme par refroidissement des solutions chloroformiques un produit jaune brunâtre qui surnage. Ce produit est recueilli par filtration sur papier, examiné en électrophorèse et en chromatographie, il présente les réactions de la base II. Les solutions chloroformiques sont concentrées sous pression réduite, ils fournissent par la méthode générale 2,6 grammes d'alcaloïdes bruts amorphes, de couleur gris brunâtre et de saveur amère (Rdt : 5,20 %).

La solution chloroformique résiduelle est concentrée à sec, elle laisse un résidu de 0,63 g d'un produit verdâtre qui donne la réaction des alcaloïdes. Une électrophorèse effectuée sur ce produit montre la présence des bases I et II ainsi que d'autres alcaloïdes mineurs.

Pour séparer la base I de celles qui l'accompagnent, 0,63 g de produit brut sont mis à macérer pendant une nuit dans l'acétate d'éthyle. On filtre, le filtrat est concentré à un volume de quelques ml qu'on additionne de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 5 % ; il se forme un chlorhydrate jaune, formé de petites aiguilles comparables à celles déjà extraites des feuilles.

2°) *Méthode personnelle.* — La méthode que nous avons mise au point pour le traitement des feuilles est appliquée ici à deux échantillons différents :

L'épuisement à l'éther de pétrole donne un rendement en extrait sec de :

Echantillon I	1,58 % (traces d'alcaloïde)
Echantillon II	2,60 % (0,15 % d'alcaloïde I)

Acétate d'éthyle. — Ce solvant donne le même rendement en produits non alcaloïdiques pour les deux échantillons : 0,68 %.

Le rendement en alcaloïde I est :

0,29 pour l'échantillon I et 0,24 % pour le second.

Le chloroforme alcalin donne 6 % d'alcaloïdes bruts pour l'échantillon I et 5 % pour l'échantillon II.

CONCLUSION.

Les écorces de racines de *Teclea grandifolia*, Engl., sont particulièrement riches en alcaloïdes. Comme pour les feuilles l'un est directement séparable à l'état de chlorhydrate cristallisé, et il existe une quantité très importante d'alcaloïdes amorphes, se colorant en vert par le réactif phosphovanillique.

D. — A PARTIR DES FRUITS.

STABILISATION ET EXTRACTION PAR L'ÉTHANOL A 96°.

Cette opération fut effectuée sur 80 grammes de fruits frais, selon la méthode indiquée dans les chapitres précédents. Après concentration et séjour au réfrigérateur de l'alcoolature, un précipité rouge-orangé est recueilli par centrifugation, séché sous vide phosphorique et pesé (Rdt : 0,20 %). Cette première concentration est suivie d'une seconde puis d'une troisième, effectuées toutes dans les mêmes conditions que la première, jusqu'à élimination complète de l'alcool.

Le précipité rouge orangé recueilli présente les réactions caractéristiques des caroténoïdes : Le trichlorure d'antimoine en solution chloroformique ainsi que l'acide sulfurique concentré donnent une coloration bleue. D'autre part, la potasse alcoolique donne une coloration mauve.

Le soluté aqueux obtenu après élimination de l'alcool est lavé à plusieurs reprises, successivement par l'éther de pétrole et par le benzène, puis épuisé dans une ampoule à décantation par le chloroforme, après alcalinisation par l'ammoniaque concentré. La méthode habituelle donne 0,08 gramme d'alcaloïdes totaux (Rdt : 0,10 %).

L'examen en électrophorèse sur papier de ces bases brutes montre la présence de trois taches d'alcaloïdes majeurs ainsi qu'une tache d'alcaloïde mineur.

Nous avons pu identifier deux d'entre eux déjà extraits des autres organes de la plante :

Un alcaloïde de fluorescence bleu-vert aux U.V. et coloré en rouge orangé au DRAGENDORFF, qui migre au même niveau que le produit I.

Le second ne présente aucune fluorescence en lumière de WOOD mais il est coloré en jaune orangé après révélation à l'iodobismuthate de potassium, et migre au même niveau que le produit II.

Le troisième alcaloïde présente une fluorescence bleue en lumière ultraviolette.

Quant à l'alcaloïde mineur il possède une fluorescence bleue très faible aux ultraviolets.

EXTRACTION AU SOXHLET APRÈS STABILISATION.

L'opération est réalisée sur 200 grammes de fruits frais ; après stabilisation dans l'éthanol bouillant, les fruits sont séparés, séchés à l'air puis broyés et introduits dans un appareil de Soxhlet. Ils sont épuisés successivement par l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle et le chloroforme alcalin.

Le rendement en alcaloïdes totaux est très faible, de l'ordre de 0,03 % en raison de l'extraction par l'alcool, lors de la stabilisation, de la majorité des principes contenus dans les fruits. Nous avons alors soumis aux mêmes traitements que précédemment les alcoolatures de stabilisation après élimination de l'alcool ce qui a permis d'obtenir un rendement total en alcaloïdes de 0,1 % environ.

SÉPARATION ET IDENTIFICATION DES ALCALOÏDES DES FRUITS.

Après divers essais de cristallisation des alcaloïdes bruts, la technique de la chromatographie sur colonne d'alumine, déjà utilisée pour fractionner les alcaloïdes totaux des feuilles de *Teclea sudanica*, A. Chev., (voir page 94) a été appliquée à ces substances.

0,03 g d'alcaloïdes totaux sont traités par le benzène à l'ébullition, on obtient une solution jaune et un résidu résineux présentant certaines réactions colorées des alcaloïdes à noyau indole. La solution benzénique obtenue est laissée se refroidir à la température ordinaire, il ne se forme aucun précipité et l'on passe sur colonne d'alumine (1,50 g d'alumine dans une colonne de 120 × 11 mm). Après adsorption on élue successivement par le benzène, l'éther sulfurique, le chloroforme et le méthanol,

On recueille des fractions de 5 ml et chacune d'elle est soumise à l'examen aux ultraviolets, au test au DRAGENDORFF et si ce dernier est positif, à l'électrophorèse sur papier.

Elution par le benzène : 80 ml.

Fractions	Couleur	U.V.	Test au Dragendorff	Ionogrammes	
				U.V.	Dragendorff
1	incolore	gris-violet	±	bleu	1 spot peu net
2	»	bleu-violet	++++	bleu bleu-violet	1 spot
3	»	»	++++	»	»
4	»	»	»	»	»
5	»	»	++	bleu-violet	»
6	»	»	»	»	»
7	»	bleu	++	»	»
8	»	»	+	»	»
9	»	»	+	»	»
10	»	»	+	»	»
11	»	»	+	»	»
12	»	»	+	»	»
13	»	»	+	»	»
14	»	violet	0		
15	»	»	0		
16	»	»	0		

La fraction 1 donne une réaction douteuse des alcaloïdes.

Les fractions 2, 3 et 4 présentent deux taches après révélation au réactif de DRAGENDORFF et qui ont respectivement des fluorescences bleu et bleu violacé. Par évaporation de ces fractions nous obtenons un résidu séché sous vide phosphorique et pesé : 0,009 g. Ce produit est formé d'un mélange de la base à fluorescence bleu-vert et d'une base mineure.

Les fractions de 5 à 11 sont soumises aux mêmes manipulations, elles fournissent 0,006 g d'une base ne donnant qu'une seule tache en chromatographie sur papier et en électrophorèse. Cette base, soumise à une recristallisation, donne des traces d'un produit cristallin incolore de point de fusion au bloc Maquenne 175°-176° C (produit III).

Les éluats benzéniques de 12 à 16, ne renferment aucun produit de nature alcaloïdique.

Elution par l'éther sulfurique : 25 ml. — On n'élue aucun produit alcaloïdique.

Elution par le chloroforme : 25 ml. — Les éluats chloroformiques donnent un seul alcaloïde de fluorescence bleu-vert qui migre au même niveau que le produit I, aussi bien en électrophorèse qu'en chromatographie (0,004 g). Il cristallise en fines aiguilles jaunes ($F = 220^{\circ} C$ bloc Maquenne).

CONCLUSION.

Les fruits de *Teclea grandifolia*, Engl., renferment plusieurs alcaloïdes, dont deux ont été séparés en petite quantité à l'état cristallisé.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES ALCALOÏDES ISOLÉS.

ÉTUDE DE LA BASE I.

Cette base a été préparée à partir de ses sels : chlorhydrate ou sulfate, précédemment isolés à partir des feuilles et des écorces de racines. Une solution à 1/200 de chlorhydrate dans le méthanol est additionnée de 2 volumes d'eau distillée et d'un excès d'ammoniaque, il se produit un précipité léger, floconneux, blanc jaunâtre, formé de fines aiguilles enchevêtrées. Ce précipité est recueilli sur plaque en verre fritté (G 4) et séché. La base, cristallisée dans le benzène bouillant, fond à 218°-219° C, une seconde recristallisation dans l'éthanol n'élève plus sensiblement son point de fusion (220°).

La base (Fig. 28), bien cristallisée en aiguilles jaune pâle, est insipide. Insoluble dans l'eau elle est peu soluble dans l'alcool à 96° auquel elle communique cependant une fluorescence bleue en lumière ordinaire et bleu-vert en lumière de Wood. Elle est plus soluble dans le méthanol et surtout dans l'acétone et le chloroforme bouillants.

Le spectre ultraviolet a été déterminé sur une solution à 1.10^{-5} dans le méthanol, à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM S. P. 500, il présente des maximums : 275 et 400 m μ , et des minimums : 240, 330 et 440 m μ (Fig. 25).

Le spectre infrarouge effectué sur une suspension de la base dans le nujol avec l'appareil de BAIRD, montre qu'il existe des bandes d'absorption pour : 6,3-8,1-9,1-10,7-11,6 et 13,3 μ (fig. 26).

En chromatographie ascendante (sur papier Durieux 122 ou Arches 301 avec comme solvant aussi bien le mélange de PARTRIDGE que le mélange alcool isoamylique, éther de pétrole, acide acétique, eau : 3/1/3/3 en volumes, on obtient, à la

température de $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ et au bout de 16 h, une seule tache de $R_f = 0,87-0,89$. Cette tache présente une fluorescence bleu-vert en lumière de WOOD et une coloration rouge orangé après révélation par le réactif de DRAGENDORFF.

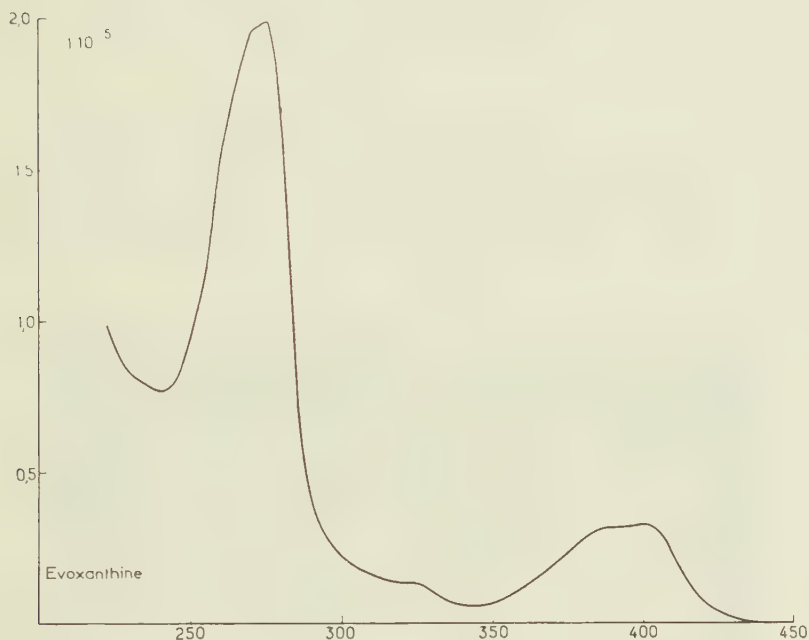


FIG. 25. — Spectre ultraviolet de l'évoxanthine.

En électrophorèse sur papier, dans l'appareil de MACHEBOEUF sous une tension de 400 volts, et avec une solution d'acide formique environ N comme électrolyte, on obtient, après 1 h. 30, une seule tache, migrant à 27 mm par rapport au glucose. Avec l'acide formique 2 N la migration au bout d'une heure est de 30 mm.

L'analyse élémentaire effectuée sur le produit séché sous 20 mm de Hg à 110° C pendant 2 heures a donné des résultats correspondant à la formule : $C_{16}H_{13}O_4N$.

Calculé % : C = 67,84 — H = 4,58 — N = 4,94.

Trouvé % : C = 67,19 et 67,13 ;

H = 4,72 et 4,75 ;

N = 5,12 et 4,99.

Le dosage des groupements méthoxylés par la méthode de VIEBOCK et BRECHER indique une teneur de 9,88 % ; calculé pour 1 OCH_3 : 10,95 %, d'où présence d'une fonction méthoxyle.

Le réactif de LABAT (acide gallique en milieu sulfurique) donne une coloration vert émeraude indiquant la présence d'une fonction méthylène-dioxy.

Obtention des sels :

— *chlorhydrate*, forme sous laquelle l'alcaloïde a été isolé ; il cristallise dans l'alcool à 96° en fines aiguilles de couleur jaune, groupées en oursins. Le chlorhydrate est peu soluble dans l'éthanol à 96° à froid ainsi que dans le méthanol. Il est plus soluble dans les mêmes solvants à chaud. Son point de fusion instantané est de 202°C.

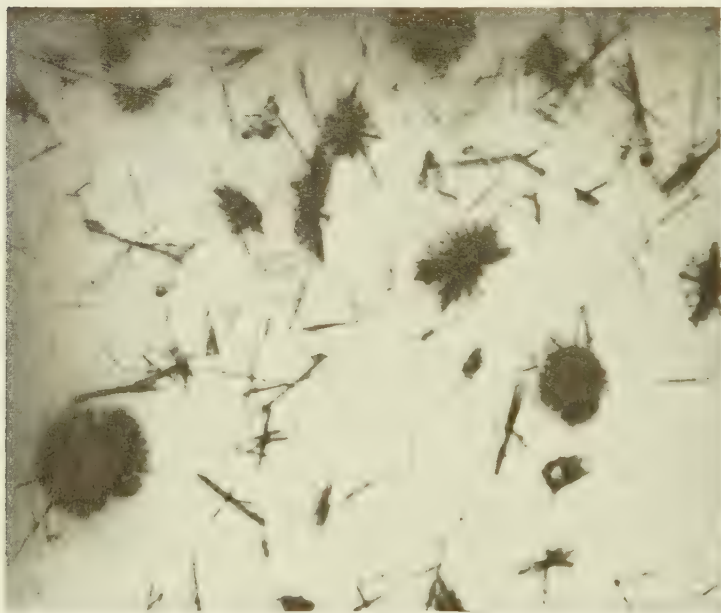
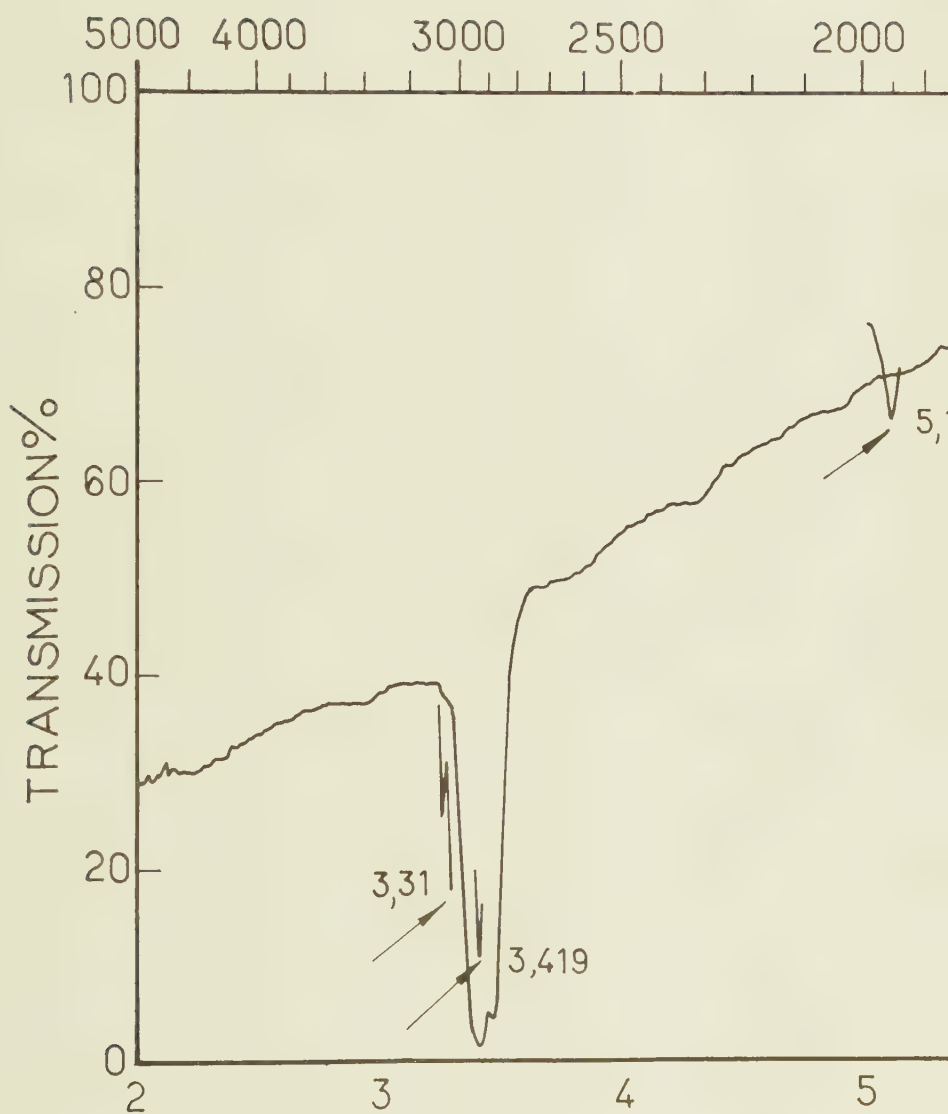
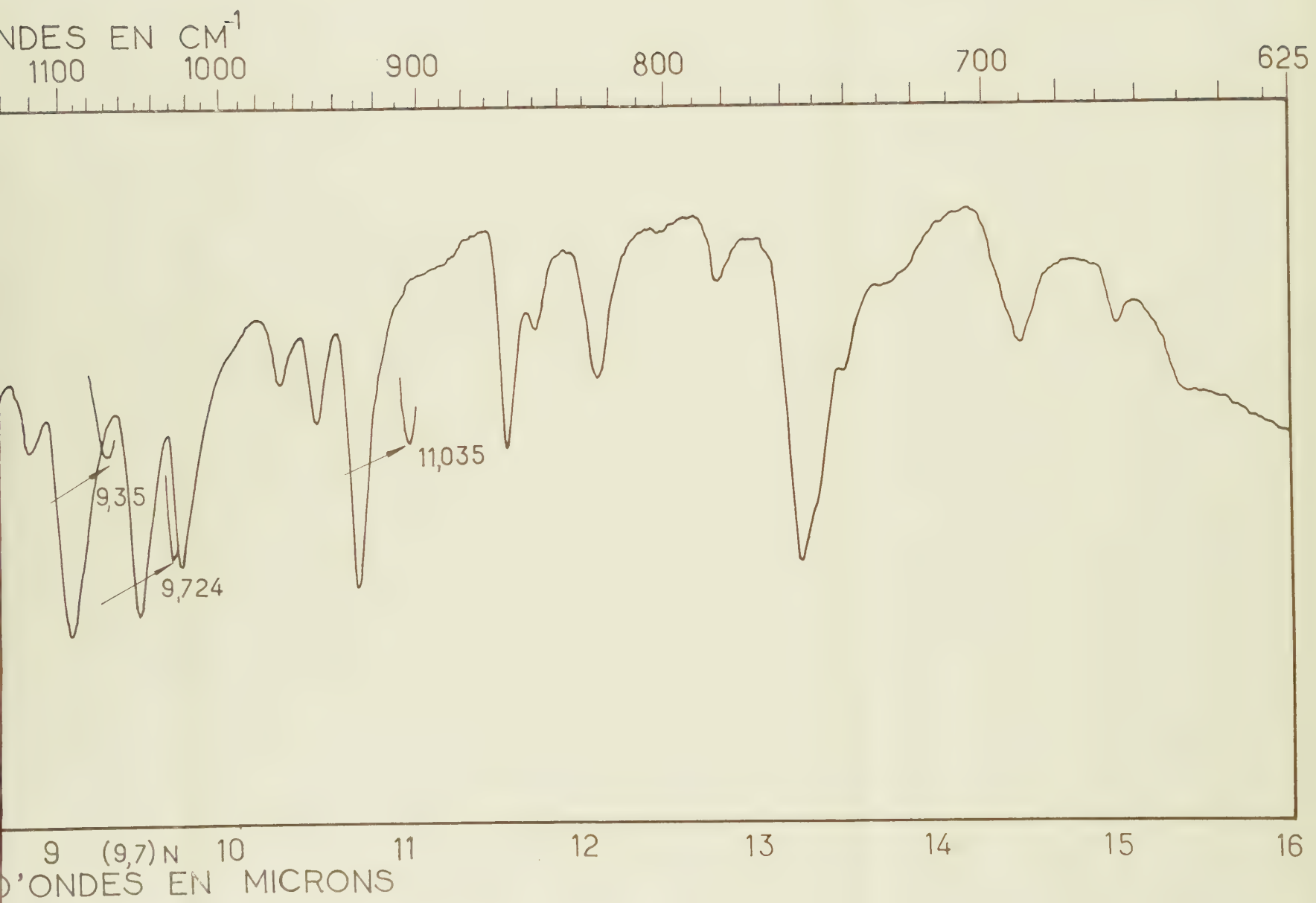


FIG. 27. — Evoxanthine (chlorhydrate).

— sulfate ($F = 215^{\circ} \text{C}$) préparé comme le chlorhydrate : il cristallise en prismes courts de couleur jaune, il est peu soluble dans l'éthanol et le méthanol à froid, plus soluble dans les mêmes solvants à chaud. Ce sel semble être instable, la





infrared spectrum of pyrooxanthine.

solution alcoolique du produit additionnée d'eau est facilement hydrolysée et donne lieu à un précipité jaune floconneux de la base.

— *picrate et picrolonate*, préparés de la même façon : à une solution éthanolique de la base on ajoute goutte à goutte une solution éthanolique saturée d'acide picrique ou d'acide picrolonique jusqu'à début de trouble. On laisse en contact quelques minutes en agitant de temps en temps énergiquement, il se forme un précipité, celui-ci est recueilli, lavé, séché et recristallisé dans l'éthanol.

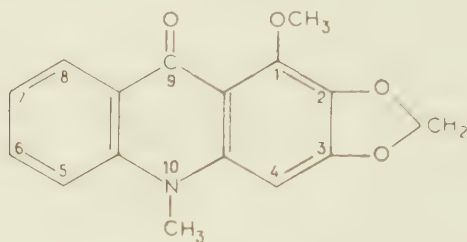
Le picrate, recristallisé dans le méthanol, fond à 200° (bloc Maquenne). Le picrolonate, cristallisé en gros prismes groupés en houppes, fond à 178° C (bloc Maquenne).

D'après le point de fusion, le spectre ultraviolet, les résultats de l'analyse élémentaire, la présence de groupements méthoxylé et méthylène-dioxy, cet alcaloïde semble identique à l'évoxanthine [198] ou « 1-méthoxy-2,3-méthylène-dioxy-10-méthyl acridone ». Cette base a été extraite de *Evodia xanthoxyloides*, F. Muell., par HUGHES et NEIL [139] ainsi que de *Evodia alata*, F. Muell., par GELL, HUGHES et RITCHIE [106].



FIG. 28. — Evoxanthine base.

L'évoxanthine répond à la formule :



ETUDE DU PRODUIT II.

Le produit II séparé de tous les organes de la plante n'est en réalité qu'un mélange de bases donnant certaines réactions des alcaloïdes à noyau indole, et qui sont extraites par le chloroforme alcalin.

En effet l'examen de ce produit en électrophorèse sur papier montre, outre la présence de traces de bases mineures, deux bases donnant avec le réactif phosphovanillique à chaud une teinte bleu-verte qui vire au rose-violacé par refroidissement. Ces deux alcaloïdes, pour la commodité de l'exposé qui va suivre, sont appelés IIa et IIb, le premier migrant le moins loin en électrophorèse sur papier.

Nous avons pu débarrasser ces alcaloïdes (IIa et IIb) des alcaloïdes mineurs qui les accompagnent, soit par macération du produit brut dans l'acétate d'éthyle, soit par traitement au benzène bouillant. Dans ce dernier cas les alcaloïdes principaux sont insolubles et donnent un produit résineux brunâtre. Par contre nous n'avons jamais pu séparer les deux bases, ni les obtenir à l'état cristallisé.

Il faut remarquer que leurs proportions dans le produit II sont variables selon la partie de la plante. Grâce à l'ionophorèse sur papier effectuée sur des teintures de même concentration en plante, on a pu constater que chez les feuilles et les jeunes rameaux la base IIb est plus importante que la IIa ; l'inverse se rencontre dans les écorces de tronc et de racines, dans ces dernières on peut même dire que la proportion de la base IIb par rapport à celle de la base IIa est infime. Les fruits semblent avoir en quantité égale les deux produits.

A. — ALCALOÏDES II EXTRAIT DES ÉCORCES DE TRONC.

1°) *Essais de purification.*

1 gramme de produit II est mis en solution dans le méthanol puis agité avec un mélange de talc et de charbon végétal. Après un contact de 24 heures, on filtre plusieurs fois jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. On concentre puis évapore à sec, on obtient un produit blanc grisâtre à reflet cristallin dont le point de fusion est de 120°C. L'examen du produit en électrophorèse sur papier révèle la présence de deux taches d'alcaloïdes se colorant en bleu-vert par le réactif phosphovanillique.

2 grammes d'alcaloïdes totaux sont mis à macérer successivement dans différents solvants, entre chaque nouveau solvant on filtre et sèche le résidu : ont été utilisés : éther de pétrole, éther sulfurique, acétate d'éthyle. On remarque que l'éther de pétrole n'enlève que des traces de graisses. L'éther sulfurique entraîne une petite quantité d'alcaloïdes. L'acétate d'éthyle débarrasse le produit de toutes les substances présentant une fluorescence aux rayons ultraviolets, malheureusement il extrait une forte proportion des bases II. Le produit ainsi purifié soumis à l'électrophorèse ne révèle que l'existence de deux taches des bases IIa et IIb.

2°) *Essais de précipitation et de cristallisation.*

Quelques centigrammes de produit sont dissous dans le minimum de méthanol bouillant puis placés au réfrigérateur ; au bout d'une semaine il s'est formé une masse résinifiée brunâtre qui, reprise par l'éther sulfurique, ne donne aucun produit cristallisé.

Aucune formation de cristaux n'est obtenue dans l'alcool absolu.

Une solution éthanolique du produit II est additionnée goutte à goutte d'éther sulfurique, il se forme un précipité amorphe du mélange des deux bases.

3°) *Essais de fractionnement.*

Dans un tube de verre pyrex de 20 × 450 mm, fermé à sa partie inférieure par un bouchon de liège muni d'un robinet de verre, on introduit un tampon de coton hydrophile puis 45 grammes d'alumine Merck. D'autre part on pèse 1,5 g de produit II, on le triture avec un poids égal d'alumine, on place

le tout dans la partie supérieure de la colonne. On procède enfin à l'éluion par les solvants successifs : éther sulfurique pur puis renfermant 1, 2, 5, 10 et 20 % de méthanol ; méthanol pur puis renfermant 1, 2, 5, 10 et 20 % de chloroforme ; chloroforme pur puis additionné de 1, 2, 5, 10 et 20 % d'éthanol ; enfin éthanol à 96° pur. Les fractions sont recueillies de 15 en 15 ml et soumises à l'électrophorèse sur papier. En aucun cas nous n'avons pu isoler de fraction donnant un seul alcaloïde.

Les mêmes essais furent repris en passant sur la colonne d'alumine une solution benzénique du produit II. Comme le benzène ne dissout que faiblement les alcaloïdes II de *Teclea grandifolia*, d'autres solvants ont été essayés dans lesquels ces produits sont plus solubles : méthanol, chloroforme, mais sans succès.

De même des colonnes de cellulose et de kieselguhr (hyflo-supercel) ont été essayées sans résultats.

B. — ALCALOÏDES II EXTRAITS DES ÉCORCES DE RACINE.

Devant l'impossibilité de séparer les bases IIa et IIb de leur mélange extrait des écorces de tronc, nous nous sommes adressé au produit II provenant des écorces de racines qui, comme nous l'avons vu plus haut, contient une quantité infime de base IIb.

Nous avons pu en appliquant les techniques de purifications décrites plus haut obtenir la base IIa dans un état de pureté suffisante. Sur ce produit nous avons pratiqué un certain nombre d'essais.

1°) *Essais de préparation des sels.*

Ces essais peuvent se grouper en deux catégories :

a) *Sels d'acides minéraux.*

Acide chlorhydrique.

0,20 g de produit sont dissous dans 5 ml d'éthanol à 96°, ils sont additionnés de 1 goutte d'acide chlorhydrique concentré et de 5 ml d'éther sulfurique ; on laisse reposer 24 heures. Après décantation de l'éther le précipité gommeux de chlorhydrate est repris par le minimum d'alcool bouillant. La solution refroidie est additionnée d'éther jusqu'à début de trouble. On n'obtient aucun précipité cristallin.

L'addition d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 % à une solution méthanolique, éthanolique ou acétonique du produit IIa ne donne lieu à aucune formation de précipité cristallin.

L'acide sulfurique employé à différents titres ne donne aucun résultat positif.

Acide bromhydrique : Une solution de la base IIa à saturation dans l'éthanol à 96° est additionnée d'acide bromhydrique jusqu'à réaction nettement acide au tournesol. Après quelques secondes, la solution est placée sous vide pour éliminer l'alcool et l'excès d'acide bromhydrique, l'opération est répétée plusieurs fois. Le résidu, constitué par une masse résineuse, est repris par le minimum de méthanol à chaud. Cette solution refroidie est placée dans un réfrigérateur ; au bout de quelques minutes une résine brun-rougeâtre s'est formée au fond du flacon.

b) *Sels d'acides organiques.*

Acides lactique et acétique : ces deux acides ne donnent lieu à aucun précipité cristallisé, l'évaporation de l'alcool sous vide ne donne qu'une résine fluide ; reprise par l'acétone ou l'éther sulfurique elle ne laisse déposer aucun produit cristallisé.

Acide tartrique : En solution à 1 % donne à la longue un produit huileux noir.

Acide succinique et acide oxalique : donnent naissance à un précipité blanc qui semble bien cristallisé, mais il est impossible de le recueillir tant il est déliquescent.

Acide picrique : Le précipité qu'il provoque se résinifie instantanément.

2°) *Essais de préparation d'un dérivé acétylé* [102].

0,20 g de produit IIa sont additionnés de 3 ml d'anhydride acétique. On chauffe au bain marie pendant 30 minutes. On distille l'excès de réactif. Le dérivé acétylé est repris par 10 ml de benzène et soumis à la chromatographie sur 2,0 g d'alumine. On élue par le mélange benzène-éther (9-1). Les fractions sont évaporées et le résidu résineux est repris par l'acétone ; il ne donne pas de produit cristallisé.

3°) *Réactions colorées.*

La base IIa aussi bien que son mélange avec la base IIb, donnent un certain nombre de réactions colorées.

L'acide sulfurique concentré et à froid donne une coloration rouge violacé.

Paradiméthylaminobenzaldéhyde : quelques ml d'une solution de produit II sont additionnés de 1 ml de solution de p.D.A.B. à 0,5 % dans l'éthanol à 96° renfermant 2 % d'acide chlorhydrique. On n'obtient aucune coloration à froid, et une teinte verte stable à chaud.

Réactif de Wasicky : (p.D.A.B. en milieu sulfurique) donne une coloration violette à froid qui vire au bleu, par addition d'un volume d'eau

A une solution acétique de substance on ajoute goutte à goutte une solution de nitrite de sodium : il se forme une coloration jaune qui s'intensifie par addition de 2 ml d'acide sulfurique.

Réactif phosphovanillique : Quelques cristaux de vanilline sont additionnés de quelques gouttes d'acide phosphorique et d'une petite quantité de produit, on porte au bain-marie bouillant, on obtient ainsi une coloration bleu-vert virant au rose violacé par refroidissement.

4°) *Caractères de la base IIa.*

C'est une base amorphe blanc grisâtre, de saveur amère, peu soluble dans l'eau, l'acétate d'éthyle à froid, le benzène à l'ébullition ; soluble dans le méthanol, l'éthanol, le chloroforme.

Elle fond à 130°C environ au bloc Maquenne.

Son spectre ultraviolet déterminé sur une solution à 1.10^{-5} dans l'éthanol, à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM S.P. 500 montre un maximum à 281 m μ et un minimum à 248 m μ .

En chromatographie ascendante sur papier Durieux 122, avec comme solvant entraîneur le mélange de PARTRIDGE, on obtient à 20°C et au bout de 16 heures une tache de R_f : 0,7-0,8 ne présentant aucune fluorescence aux rayons ultraviolets et donnant une coloration rouge orangé avec le réactif de DRAGENDORFF.

En électrophorèse sur papier avec l'appareil de MACHEBOEFF et comme électrolyte une solution d'acide formique N, cette base donne une tache de couleur rouge orangé au réactif de DRAGENDORFF. Sa migration en 1 h 30 est de 63 mm vers la cathode par rapport au glucose.

L'analyse élémentaire effectuée sur le produit séché sous 20 mm de Hg à 61° C pendant 2 heures a donné des résultats correspondant à la formule : $C_{15}H_{20}NO$

Calculé % : C = 78,2 — H = 8,69 — N = 6,08
ou à la formule: $C_{14}H_{20}NO$

Calculé % : C = 77,0 — H = 9,17 — N = 6,42

Trouvé % : C = 76,47 et 76,21

H = 8,93 et 8,95

N = 6,13 et 6,14

ÉTUDE DE LA BASE III (Fig. 29) :

Comme nous l'avons vu cet alcaloïde se rencontre uniquement dans les fruits. Ni la chromatographie sur papier, ni

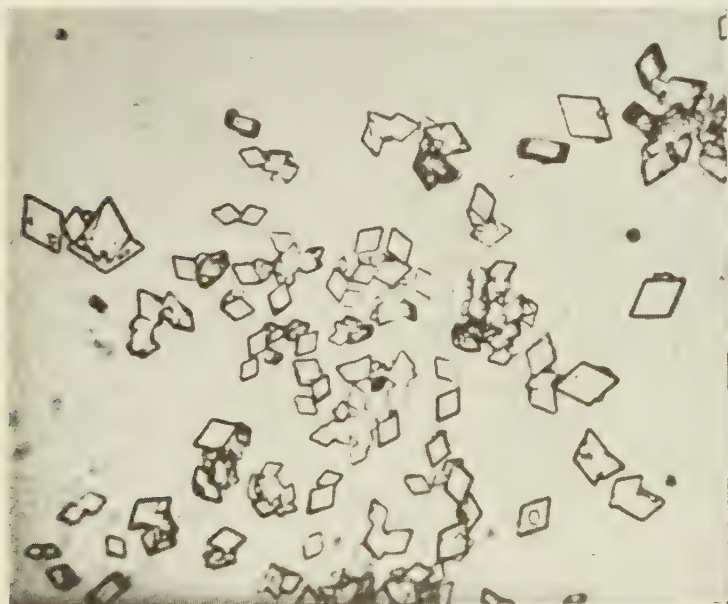


FIG. 29. — Skimmianine base.

l'électrophorèse n'ont pu révéler son existence dans les autres organes de *Teclea grandifolia*.

En raison de la faible quantité extraite il n'a pas été permis d'effectuer de nombreux essais sur cette base.

C'est un produit qui cristallise bien dans l'éthanol à 96° en prismes losangiques. Il est très peu soluble dans l'alcool éthylique et méthylique à froid, très soluble dans le benzène et le chloroforme à chaud.

Son point de fusion au bloc Maquenne est de 176° C.

Son spectre ultraviolet examiné sur une solution éthanolique à 1.10^{-5} à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam S. P. 500 montre : des maximums à 250 et 320 mμ, et un minimum à 280 mμ.

En chromatographie sur papier selon la technique décrite plus haut on obtient une seule tache fluorescente en bleu en lumière de Wood et colorée en rouge violacé par le réactif de DRAGENDORFF. Son Rf est de 0,90.

En électrophorèse sur papier la base présente également une seule tache ayant les mêmes caractères que ceux observés en chromatographie et migrant à 37 mm par rapport au galactose (appareil de MACHEBOEUF, électrolyte acide formique N, temps 1 h 30).

D'après l'examen du spectre ultraviolet nous avons pensé à un dérivé de la dictamnine. Comme d'autre part le manque de produit ne nous a pas permis de faire une analyse élémentaire nous avons essayé de l'identifier à certains dérivés de la dictamnine connus. Nous avons multiplié les électrophorèses et les chromatogrammes en changeant d'électrolyte, de solvants entraîneurs et de papier. D'après ces expériences le produit III semble être identique à la skimmianine, ayant la même fluorescence en lumière de Wood, le même Rf, la même coloration au DRAGENDORFF et migrant de manière égale en ionophorèse sur papier. L'échantillon de skimmianine de référence a été pris dans la collection du Laboratoire.

La skimmianine est une « 4,7,8-triméthoxy-furo (2',3',2,3) quinoléine ». Elle a été signalée chez de nombreuses Rutacées, d'où elle a été isolée.

Skimmia japonica, Thunb., par HONDA [137].

S. laureola, Hook. f., CHOPRA [68].

Acronychia baueri, Schott, LAMBERTON et PRICE [161].

Aegle marmelos, Correa, CHAKRAVARTI [50].

Casimiroa edulis, Llave et Lex., IRIARTE, KINCL, ROSENKRANZ et SONDHEIMER [144].

Fagara angolensis, Engl., PALMER [193] [194].

F. coco, (Gill) Engl. [81].

F. lepreurii, Guill. et Perr., PALMER [193].

F. mantschurica, Hond., GOTO [114].

F. viridis, A. Chev., PARIS et MOYSE-MIGNON [196].

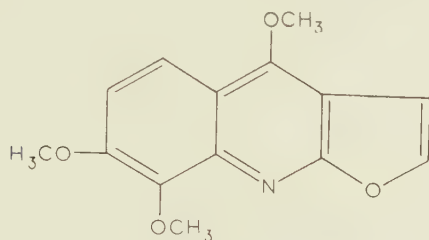
F. xanthoxyloides, Lam., *ibid.*, [195].

Flindersia bourjotiana, F. Muell., CANNON, HUGHES, PRICE et RITCHIE [47].

Glycosmis pentaphylla, Correa, Mc KENZIE et PRICE [59].

Melicope fareana, F. Muell., PRICE [222].

La formule développée de la skimmianine est : [9].



CHAPITRE V.

LES SUBSTANCES NON ALCALOIDIQUES.

A. — ACIDES AMINÉS.

Au cours des essais préliminaires nous avons mis en évidence par chromatographie sur papier, dans les teintures des différents organes de *T. grandifolia*, deux taches révélées par un réactif des acides aminés : l'isatine, et qui ont respectivement des colorations bleue et rose-violacée. Nous les avons comparées à des témoins d'acides aminés présentant les mêmes colorations d'après le travail de SAIFER et ORESKES [232]. Nous avons ainsi remarqué que la tache bleue a le même Rf que la proline (0,2) et la tache rose-violacée celui de l'arginine (0,08) (Chromatographie ascendante, papier Durieux 122, solvant diphasique de PARTRIDGE, durée 16 heures).

Cette similitude se retrouve en chromatographie circulaire (papier Arches 301, solvant : alcool isoamylique-éther de pétrole-acide acétique-eau 3/1/3/3 en volume, durée 6 heures).

L'électrophorèse sur papier à l'aide de l'appareil de MACHEBOEUF et avec comme électrolyte le tampon véronal-véronal sodique (véronal : 1,81 g — véronal sodé : 10,30 g — eau : Q.S.P. 1.000) pH = 8,6 et l'acide formique N (pH = 1,5) nous confirme dans notre hypothèse.

Ces composés sont plus abondants dans les écorces de tronc et dans les jeunes rameaux que dans les autres organes de la plante.

B. — STÉROLS.

Les extraits éthéro-pétroliques des écorces de racines privés de l'évoanthine, sont soumis à la chromatographie sur

colonne d'alumine suivant la technique décrite (page 94). Les solvants éluants ont été successivement, l'éther de pétrole pur puis l'éther de pétrole renfermant 2, 3, 5, et 10 % d'éthanol absolu.

L'éther de pétrole a permis surtout de séparer des pigments caroténoïdes.

Les fractions d'éther de pétrole renfermant 2 % d'éthanol absolu, évaporées, laissent un résidu d'aspect cireux, jaunâtre. Après plusieurs lavages à l'alcool éthylique à 96°, le précipité est obtenu cristallisé dans le même solvant. Il est formé de fines aiguilles longues, d'aspect blanc nacré, $F = 175^{\circ}$ - 177° (au bloc Maquenne). Il donne la réaction des stérols : réaction de SALKOWSKY rouge, réaction de LIEBERMANN rouge violacée ; il est sans doute identique au produit signalé par GELLERT [108].

Le dérivé acétylé de ce stérol a été préparé par traitement à reflux par l'anhydride acétique, le produit a été obtenu cristallisé dans l'éthanol à 96° en fines aiguilles, blanc nacré, $F = 208^{\circ}$ (bloc Maquenne).

CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE CHIMIQUE :

En résumé nous avons extrait et identifié avec certitude l'évoxanthine, dans les feuilles, les racines et les fruits de *Teclea grandifolia* et extrait des fruits, en faible quantité, un alcaloïde cristallisé ayant les caractères de la skimmianine. Quant aux alcaloïdes présentant certaines réactions du noyau indole, les plus importants quantitativement, ils n'ont pu être séparés à l'état cristallisé ; le produit amorphe obtenu est formé d'après les résultats de l'électrophorèse de deux bases IIa et IIb.

Enfin une électrophorèse générale récapitulative, effectuée par la méthode déjà décrite permet de comparer sur le même ionogramme les teintures de feuilles, de jeunes rameaux, d'écorces de tronc, d'écorces de racines et de fruits aux alcaloïdes qui ont été extraits. Nous constatons que :

— L'alcaloïde IIb existe dans tous les organes étudiés, mais en quantité négligeable dans les écorces de racines.

— L'alcaloïde IIa existe dans tous les organes ; en faible proportion dans les feuilles et les rameaux, il est très abondant dans les écorces de racines.

— L'évoxanthine existe dans tous les organes âgés ; en effet dans les écorces de tronc jeunes il semble qu'elle ne se rencontre pas.

— La skimmianine ne se trouve que dans les fruits.

— Ce procédé met en outre en évidence des traces d'alcaloïdes mineurs, un dans les jeunes rameaux, et les écorces de racines, deux dans les feuilles, qui n'ont pu être extraits.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE PHARMACOLOGIQUE.

CHAPITRE I.

TECLEA SUDANICA, A. CHEV.

A. — TRAVAUX ANTÉRIEURS.

Nous ne connaissons pas actuellement d'utilisation thérapeutique des *Teclea* en dehors de leur emploi par les indigènes d'Afrique.

A. CHEVALIER [23] rapporte que les indigènes vont récolter au rocher de Fô près de Bobo-dioulasso en Haute Volta, les feuilles et les jeunes rameaux de *Teclea sudanica* qu'ils vendent parfois à l'état sec sur les marchés de Kayes, Kita, Bamako et Ségou. Des caravanes les portent jusqu'à Dalao en Côte d'Ivoire. Beaucoup d'européens et d'indigènes du Soudan utilisent la drogue pour préparer des infusions théiformes diurétiques et fébrifuges qu'ils boivent après les repas.

Le *Teclea sudanica*, A. Chev. est connu sous le nom de « Kinkélibah » en Bambara de Kita, ce qui fait qu'on appelle communément la drogue « Kinkélibah de Kita » ou de « Boulouli ». Les feuilles sont utilisées comme succédané et falsification du vrai Kinkélibah *Combretum micranthum*, G. Don (Combretacées).

Une étude physiologique de la drogue a été entreprise par MERCIER en 1933 [176]. Utilisant une infusion ou une macé-

ration de feuilles dont 1 ml correspond à 1 g de drogue sèche, cet auteur précise les points suivants :

« Par injection intraveineuse chez le chien, ces préparations déterminent une hypertension artérielle intense, d'allure adrénalinique accompagnée de bradycardie marquée, une vasoconstriction rénale, un arrêt des mouvements de l'intestin *in situ* et une chute du tonus précédée d'une contraction spasmodique plus ou moins intense, ainsi qu'un ralentissement respiratoire succédant à une période de tachypnée spasmodique se produisant au moment de l'injection.

Administrées chez un chien bisurrénalectomisé, ces mêmes préparations provoquent des effets hypotenseurs nettement moins marqués. Enfin l'hypertension est supprimée par injection préalable de spartéine. Ces résultats plaident en faveur de la présence dans la drogue d'une substance du groupe des nicotiniques ».

L. J. MERCIER put montrer que cette action n'était due ni à un alcaloïde, ni à une amine volatile.

Nous avons vu qu'en 1947 J. BALANSARD et J. MERCIER reprenant l'étude du Kinkélibah de Kita en extraient un « glucoalcaloïde ». L'étude pharmacodynamique de ce produit chez le chien chloralosé : appareil respiratoire, intestin *in situ*, pression carotidienne et rein, montre que cette action nicotinique se rapproche de celle observée par MERCIER, avec l'infusé des feuilles de *Teclea sudanica*. Cette hypothèse fut confirmée par l'inactivité de ce produit chez le chien chloralosé ayant les vagues intacts et qui a, au préalable, reçu une injection de sulfate de spartéine.

L'action sur l'intestin isolé de lapin a été étudiée par les mêmes auteurs : l'addition au liquide de Tyrode contenant des fragments de duodenum de lapin en survie, de 1 à 15 ml d'une solution aqueuse de « glucoalcaloïde » à 1/1.000 réalisant une concentration de 1/200.000 à 1/115.000 provoque une stimulation intestinale se traduisant par un spasme, suivie d'une chute rapide avec reprise des mouvements au tonus normal ; 20 ml de solution à 1/1.000 provoquent les mêmes effets avec reprise des mouvements en hypertonus ; 20 ml de solution à 1/500 provoquent un arrêt complet des mouvements avec chute du tonus. Ces expériences montrent donc la prédominance de l'effet parasympathique.

Des essais parallèles, effectués avec la nicotine montrent l'identité d'action des deux produits.

B. — TRAVAUX PERSONNELS.

— *Toxicité aiguë chez la souris* : elle a été déterminée pour la teinture de feuilles.

Après macération de 48 heures à l'étuve à 37° de la drogue dans 5 parties d'éthanol à 60°, on filtre, concentre au demi et ramène au volume initial avec de l'eau distillée, de façon à avoir une préparation de titre alcoolique voisin de 20°.

Nous avons opéré sur des lots de 5 souris d'un poids moyen de 20 grammes, auxquelles on injecte par voie sous-cutanée des doses décroissantes de substance.

La mortalité est de 5 souris sur 5 pour une dose de 10 grammes de feuilles sèches par kilogramme d'animal, de 4 sur 5 pour une dose de 8 grammes par kg, elle est nulle pour 7 g par kg.

— La técléine et la flindersiamine, très peu solubles dans l'eau ou l'alcool dilué de même que leurs sels n'ont pu être essayées.

— *Action sur l'intestin isolé de lapin.*

Nous avons utilisé la technique dite de Magnus : une portion d'iléon est prélevée sur un lapin récemment tué par saignée, un morceau de 1 cm de long environ est fixé dans un tube laboratoire rempli de solution de tyrode (25 ml) à 37° C et aéré de façon permanente. Les contractions transmises par un myographe, sont enregistrées sur un cylindre noirci suivant le procédé habituel. Après avoir attendu que les contractions aient pris un rythme régulier, l'addition de 0,1 ml d'une teinture de feuilles sèches de *Teclea sudanica* au 1/2 (1 ml = 0,5 g) (concentration dans la cuve de 1/500) provoque instantanément une augmentation du tonus avec diminution de l'amplitude, à laquelle succède une dépression du tonus avec retour à l'amplitude normale.

Des phénomènes analogues sont provoqués par la nicotine (concentration dans la cuve 1/50.000).

CONCLUSION.

La teinture de feuilles de *Teclea sudanica* possède des effets nicotiniques déjà signalés par MERCIER [176] pour l'infusé de feuilles et par BALANSARD et MERCIER [26] à propos du glucoalcaloïde qu'ils avaient isolé.

CHAPITRE II.

TECLEA GRANDIFOLIA A. ENGL.

Pour le *Teclea grandifolia*, Engl. comme pour le *T. sudanica*, A. Chev., nous ne connaissons que son emploi par les indigènes.

J. M. DALZIEL [75] signale que les tiges sont appréciées comme masticatoire, et que les écorces amères sont machées pour combattre la toux.

Le Commandant BOUQUET, mentionne pour ses envois, que les écorces de racines ainsi que les fruits sont employés comme anthelminthique.

Aucune étude pharmacodynamique de cette drogue n'avait été réalisée jusqu'alors.

TRAVAUX PERSONNELS.

Comme pour *T. sudanica*, a tout d'abord été déterminée la toxicité aiguë chez la souris des différents organes de la plante.

Organe de la plante	Doses 100 % mortelles en g (kg) =	Doses parfaitement tolérées en g (kg) ≤
Feuilles	7,50	1,00
Ecorces de tronc...	1,25	0,625
Ecorces de racines .	1,50	0,25
Fruits	5,00	1,25

Le soluté injectable a été préparé comme indiqué pour le *T. sadanica*, A. Chev., des doses décroissantes furent injectées par voie sous-cutanée à des lots de 5 souris de poids moyen de 20 grammes.

Nous avons d'autre part essayé parallèlement la toxicité chez la souris, des alcaloïdes du groupe II les seuls dont la solubilité en milieu aqueux était suffisante. La solution a été préparée comme suit : les alcaloïdes (mélange IIa et IIb) sont dissous dans l'acide acétique à 3 %, le pH est ensuite ramené à environ 7 par la soude diluée.

On constate, pour ces alcaloïdes et quelque soit l'organe d'où ils proviennent, que les doses 100 % mortelles sont supérieures ou égales à 37,5 mg par kg d'animal, alors que les doses parfaitement tolérées sont inférieures ou égales à 9,37 mg par kg.

Il est à signaler que les symptômes d'intoxication sont identiques pour les préparations totales de drogue, et pour les alcaloïdes du groupe II.

A forte dose, la souris est prise de tremblements de la tête puis de convulsions violentes qui lui font faire des bonds énormes et la mort survient instantanément.

Pour les doses moyennes (20 mg/kg) on remarque les mêmes tremblements de la tête, une paralysie du train postérieur qui ne tarde pas à se généraliser et la mort survient en quelques heures.

Les doses liminaires ne provoquent que le tremblement de la tête et des frissons. Au bout de 5 à 6 heures l'animal revient à son état normal mais conserve une hyperexcitabilité pendant au moins 24 heures, un simple choc sur le bocal déterminant des mouvements désordonnés.

ACTION SUR L'INTESTIN ISOLÉ DE LAPIN :

Nous avons utilisé la technique décrite à propos de *Teclea sudanica*.

— Teinture de feuilles sèches de *Teclea grandifolia*.

Après avoir attendu que les contractions aient pris un rythme régulier, l'addition de 0,3 ml d'une teinture de feuilles sèches au 1/10 (1 ml = 0,1 g) (concentration dans la cuve 1/800) provoque une légère augmentation du tonus suivie d'une chute du tonus et d'une baisse de l'amplitude allant jusqu'à la paralysie complète de l'organe ; malgré plusieurs lavages l'intestin ne reprend plus ses contractions normales et ne réagit à aucun agent excitant (acétylcholine, Cl_2Ba ...).

— Produit IIa.

Les mêmes effets sont enregistrés mais pour une concentration de 1/50.000 dans la cuve.

CONCLUSIONS.

Chez la souris et par voie sous-cutanée les feuilles de *T. sudanica* sont moins toxiques que celles de *T. grandifolia*.

D'autre part les deux espèces diffèrent nettement quant à leur action sur l'intestin isolé de lapin. Si chez le *T. sudanica* nous avons mis en évidence des effets nicotiniques (excitation puis dépression), chez *T. grandifolia* nous n'avons pu observer qu'une action paralysante.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Dans la première partie de ce travail nous avons rappelé la place du genre *Teclea* dans la classification des Rutacées. Ce genre, typiquement africain, appartient à la sous-famille des Toddalioidées, tribu des Amyridinées, caractérisée par une drupe uniséminée à graine exalbuminée, ce qui différencie les *Teclea* des *Toddalia* en particulier.

Nous inspirant des classifications de A. ENGLER et de VERDOORN, nous donnons une clef pour 28 espèces appartenant sûrement au genre *Teclea*.

L'étude morphologique et anatomique des échantillons de *Teclea sudanica*, A. Chev., et de *T. grandifolia*, Engl., dont nous disposons a été effectuée. Pour la première espèce, arbuste du Soudan, ont été examinés les feuilles et les jeunes rameaux. Pour le *T. grandifolia* de la Côte d'Ivoire nous avons étudié les feuilles, les jeunes rameaux, les écorces de tronc et de racines et les fruits.

Les caractères généraux des Rutacées ont été observés. Les poches sécrétrices schizolysigènes sont de grande taille dans les feuilles et les tiges de *T. sudanica*, beaucoup plus petites dans les feuilles de *T. grandifolia* et difficilement visibles dans les tiges de la même espèce.

Les prismes et les macles d'oxalate de calcium sont abondants dans tous les parenchymes. Le parenchyme ligneux est hétérogène dans les deux espèces.

A noter chez *T. sudanica*, la présence de collenchyme dans les feuilles et les jeunes tiges.

La seconde partie de cette thèse est consacrée à l'étude chimique. Elle débute par un tableau donnant l'origine botanique, la constitution et les constantes de 106 alcaloïdes bien définis déjà retirés des Rutacées. Ils proviennent de 53 espèces appartenant à 24 genres dont plus de la moitié se rattache à la sous-famille des Rutoïdées, les Toddalioidées n'étant représentées que par 9 espèces. Dans la formule de ces alcaloïdes sont rencontrés surtout les noyaux de la quinoléine et de l'acridone.

Pour *Teclea sudanica*, A. Chev., dont les feuilles sont connues sous le nom de Kinkélibah de Kita, une seule étude chimique avait été effectuée par BALANSARD et MERCIER en 1947, qui avaient isolé une substance jaune amère amorphe qu'ils pensaient appartenir au groupe des « glucoalcaloïdes ».

Au cours d'essais préliminaires, nous avons caractérisé dans les feuilles de *T. sudanica*, en dehors d'une petite quantité d'essence (1,5 %), des dérivés flavoniques et des alcaloïdes. Ceux-ci, dosés par la méthode de STAS-OTTO, représentent : 0,34 % ; leur étude préliminaire a été effectuée par chromatographie sur papier et électrophorèse.

Disposant de peu de matières premières nous avons ensuite cherché à extraire simultanément les flavonoïdes et les alcaloïdes à partir du même échantillon. L'épuisement à chaud dans un appareil de Soxhlet par l'éther de pétrole a permis d'obtenir les alcaloïdes bruts, qui ont été repris par l'éthanol à 96° bouillant. Dans ce solvant avant complet refroidissement il se sépare un alcaloïde A cristallisé. Après plusieurs purifications par divers solvants, la base forme de fines aiguilles blanc-rosé, $F = 256^{\circ}\text{--}257^{\circ}\text{C}$ (bloc Maquenne). L'analyse élémentaire correspond à la formule brute : $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, la teneur en groupement méthoxylé est de 11,5 % correspondant à un méthoxyle. La réaction de LABAT (acide gallique en milieu sulfurique) indique la présence d'un groupement méthylène-dioxy. D'autre part, différentes réactions colorées (perchlorure de fer, diazoréaction, ferricyanure ferrique...) permettent de mettre en évidence la présence d'un hydroxyle phénolique ce qui est en accord avec le spectre infrarouge (bande à $2,90\ \mu$).

Quelques sels ont été obtenus à l'état cristallisé : sulfate ($F = 230^{\circ}\text{C}$) et picrolonate ($F = 145^{\circ}\text{C}$). Nous proposons pour cette substance qui semble nouvelle le nom de *tecleine*. L'examen du spectre ultraviolet fait penser à l'existence du noyau dictamnine dans la formule de cet alcaloïde qui serait une « hydroxy-méthylène-dioxy-dictamnine », la dictamnine étant une 4-méthoxy-furo(2',3'-2,3)quinoléine.

Les liqueurs mères de la tecleine étant évaporées à sec, le résidu repris par le benzène est soumis à la chromatographie d'adsorption sur colonne d'alumine ; les différentes fractions ont été examinées en électrophorèse sur papier de façon à réunir celles qui renferment un seul et même alcaloïde.

A partir des fractions moyennes de l'éluat benzénique, a été obtenu un alcaloïde B, sous forme de prismes courts inco-

lores. $F = 210^{\circ}\text{C}$ (bloc Maquenne). L'analyse élémentaire correspond à une formule brute en $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Le teneur en groupement méthoxylé, de 23,3 %, correspond à deux méthoxyles. La réaction de LABAT est positive. Un picrate cristallisé a été obtenu, $F = 201^{\circ}\text{--}202^{\circ}\text{C}$. Cet alcaloïde semble identique à la *flindersiamine* déjà isolée de Rutacées australiennes du genre *Flindersia*, et qui serait une « 8-méthoxy-6,7-méthylène-dioxydictamnine » d'après l'analyse de son picrate [4].

Enfin des traces d'un alcaloïde C, jaune, cristallisé en longues aiguilles, ont été obtenues, à partir de l'éluat étheré ($F = 175^{\circ}\text{C}$). D'après son spectre ultraviolet il pourrait se rattacher aux alcaloïdes dérivés de l'acridone.

A partir des marcs ayant servi à extraire les alcaloïdes, les dérivés flavoniques ont été obtenus par épuisement dans un appareil de Soxhlet par l'acétate d'éthyle anhydre et à demi-saturé d'eau.

La concentration du solvant permet de séparer des dérivés flavoniques bruts. Examinés en chromatographie sur papier ceux-ci donnent aux ultraviolets une tache grise et une traînée bleue. Leur fractionnement a été tenté par chromatographie d'adsorption sur colonne de cellulose, de kieselguhr, de silicate de magnésium (Magnésol) et d'alumine, sans parvenir à une séparation des constituants. Des essais de cristallisation dans différents solvants ont été également infructueux. L'hydrolyse acide a été réalisée sur une suspension du produit dans l'acide sulfurique N ; après 4 heures d'ébullition à reflux au bain-marie il se forme un précipité noir. Par épuisement à l'éther des liqueurs d'hydrolyse on sépare une substance résineuse qui, en chromatographie sur papier, donne deux spots de R_f correspondant à ceux du kaempférol et du quercétol. Dans les eaux-mères, plusieurs sucres ont été caractérisés : glucose, fructose, galactose et rhamnose, ces deux derniers qui n'existent pas à l'état libre dans l'extract aqueux de la plante pourraient provenir de l'hydrolyse d'un hétéroside flavonique : le robinoside, qui est un 7 rhamnosido-3-robinobiosido kaempférol.

En ce qui concerne le *Teclea grandifolia*, il n'existait que le travail de GELLERT, paru au cours de cette thèse, et signalant, dans les écorces, la présence d'alcaloïdes (obtenus à l'état amorphe) et y caractérisant : le tétracosane-1-ol, le lupéol, et deux stérols.

Des alcaloïdes ont été mis en évidence dans les différents organes et dosés dans les feuilles : 1,70 %, les écorces de tronc : 3,65 % et les écorces de racines : 5,13 %.

Les feuilles fraîches renferment 1,5 % d'essence ; il n'existe pas de dérivés flavoniques dans les différents organes examinés.

L'extraction des alcaloïdes a été entreprise par différentes méthodes : épuisement par le méthanol ou l'éthanol bouillant, lixiviation ou épuisement dans un appareil de SOXHLET par différents solvants neutres et après alcalinisation. Nous avons donné la préférence au procédé suivant : après dégraisage par l'éther de pétrole, on procède à l'extraction au Soxhlet par l'acétate d'éthyle qui permet de séparer un premier alcaloïde grâce à la faible solubilité de ses sels (chlorhydrate et sulfate). Les marcs sont alcalinisés par l'ammoniaque à 10 % et épuisés par le chloroforme. Plusieurs alcaloïdes sont mis en évidence par électrophorèse dans le produit brut obtenu.

La base du premier alcaloïde a été obtenue à l'état cristallisé après décomposition de ses sels par l'ammoniaque ; elle cristallise dans le méthanol en fines aiguilles blanc-jaunâtre $F = 220^{\circ} \text{C}$ (bloc Maquenne). L'analyse élémentaire correspond à la formule : $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Il existe un groupement méthoxyle (9,8 % de OCH_3) et un groupement méthylène-dioxy (réaction de LABAT positive). Des sels cristallisés ont été préparés : chlorhydrate $F = 202^{\circ} \text{C}$, sulfate $F = 215^{\circ} \text{C}$, picrate $F = 200^{\circ} \text{C}$ et picrolonate $F = 178^{\circ} \text{C}$.

Cet alcaloïde a été identifié à l'*evoxanthine* ou « 1-méthoxy-2:3-méthylènedioxy-10-méthyl acridone » déjà séparée de Rutacées du genre *Evodia*.

Les alcaloïdes séparés par le chloroforme ammoniacal et qui présentent certaines des réactions des alcaloïdes indoliques, ont été soumis à différents essais de cristallisation, de fractionnement et de préparation de sels, mais aucun produit cristallisé n'a été obtenu.

L'électrophorèse sur papier a montré qu'il s'agit d'un mélange de deux bases en proportion variable suivant les organes.

Toutefois, à partir des écorces de racines, riches en base IIa, nous avons pu séparer cette même base dans un état de pureté assez satisfaisant. C'est un produit amorphe de couleur blanc grisâtre $F = 130^{\circ} \text{C}$ (bloc Maquenne). L'analyse élémentaire correspond à la formule $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}$ ou à la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}$.

Enfin, à partir de l'extrait éthanolique des fruits frais nous avons obtenu un autre alcaloïde cristallisé en prismes losangiques ($F = 176^{\circ} C$) que ses caractères permettent d'identifier à la *skimmianine* déjà signalée chez de nombreuses Rutacées.

Une troisième partie a été consacrée à des essais restreints de pharmacologie. Seul *T. sudanica* avait déjà fait l'objet de recherches à ce point de vue de la part de BALANSARD et MERCIER [26] qui lui avaient trouvé un effet nicotinique. Nous avons déterminé la toxicité aiguë chez la souris par voie sous-cutanée des différents organes étudiés de *T. sudanica* et *T. grandifolia*. Les écorces de tronc et de racines de *T. grandifolia* sont notablement les plus toxiques, cette toxicité semblant en relation avec la teneur en alcaloïde II.

Sur l'intestin isolé de lapin, la teinture de feuilles de *Teclea sudanica* possède bien un effet nicotinique (excitation puis dépression), alors que celle de *T. grandifolia*, de même que l'alcaloïde II isolé de cette espèce, ont une action paralysante.

Au terme de ce travail, il apparaît que si la structure de tous les alcaloïdes des *Teclea* étudiés n'a pas encore été élucidée, quatre bases bien définies (dont une décrite pour la première fois, la *técléine*) ont été isolées à l'état cristallisé.

Il faudrait approfondir les recherches sur les flavonoïdes de *Teclea sudanica*, c'est ce que nous comptons faire dans un proche avenir avec de nouvelles matières premières.

Nous pensons que cette thèse apporte dès maintenant une contribution utile à la connaissance des Rutacées africaines à alcaloïdes.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. AEBI (A.). — Ueber die Isolierung von Casimiroedin aus den Samen von *Casimiroa edulis*, La Llave et Lejarza. *Helv. Chim. Acta*, 1956, 39, 1495-1500.
2. AKABORI (S.). — Synthese von Imidazol Derivaten aus α -amino-säuren. I — Eine neue Synthese von Desaminohistidin und ein Beitrag zur Kenntniss der Konstitution der Ergothioneins. *J. Chem. Soc. Japan*, 1931, 52, 844, dans *Ber.*, 1933, 66, 151.
3. AMELINK (F.). — Lunasine. *Pharm. Weekbl.*, 1932, 69, 1390.
4. ANET (F. A. L.), GILHAM (P. T.), GOW (P.) et RITCHIE (E.). — Chemical constituents of Australian *Rutaceae* : *Flindersia* sp. III. — Alkaloids of *Flindersia collina*, F. M. Bailey. *Aust. J. Sci. Res.*, 1952, A 5, 412-419.
5. ANTONACCIO (L. D.) et TOLMASQUIN (E.). — The alkaloids of *Hortia arborea* Engl. (Rutacées). *Anais Acad. Brasil. Ciens.*, 1956, 28, 183-188. Dans *Chem. Abstr.*, 1957, 51, 7885.
6. ASAHINA (Y.). — Chemical investigation on the fruit of *Evodia rutaecarpa*, Benth. et Hook. *Acta Phytochimica*, 1923, 1, 67-89, dans *Chem. Abstr.*, 1923, 17, 2441.
7. ASAHINA (Y.). — Konstitution von Evodiamin und Rutaecarpin. *J. pharm. Soc. Japan*, 1924, n° 503, 1-7.
8. ASAHINA (Y.) et FUJITA (A.). — Ueber die Konstitution von Rutaecarpin I. c., 1921, n° 476, 863-869.
9. ASAHINA (Y.) et INUBUSE (M.). — Ueber Skimmianin. *Ber. d. chem. Ges.*, 1930, 63, 2052-2056.
10. ASAHINA (Y.), IRIE (T.) et OHTA (T.). — Synthesis of Rutaecarpine. *J. Pharm. Soc. Japan*, 1927, n° 543, 51-53 et n° 545, 541 dans *Chem. Abstr.*, 1927, 21, 3054.
11. ASAHINA (Y.) et ISHIO (M.). — Ueber Evodin, ein krystallinischen Bestandteil der Früchte von *Evodia rutaecarpa*, Benth. *J. pharm. Soc. Japan*, 1915, n° 404.
12. ASAHINA (Y.) et KASHIWAKI (K.). — Ueber die chemischen Bestandteile der Früchte von *Evodia rutaecarpa*, Benth. *J. Pharm. Soc. Japan*, 1915, n° 405, 1273 dans *Chem. Abstr.*, 1916, 10, 507.
13. ASAHINA (Y.) et KASHIWAKI (K.). — Sur la composition chimique d'*Evodia rutaecarpa*, Benth. *J. Pharm. Chim.*, 1916, (7), 14, 54.
14. ASAHINA (Y.), MANSKE (R. H. F.) et ROBINSON (R.). — A synthesis of rutaecarpine. *J. Chem. Soc.*, 1927, 130, 2, 1708.
15. ASAHINA (Y.) et MAYEDA (S.). — Ueber Evodiamin und Rutaecarpin. *J. Pharm. Soc. Japan*, 1916, n° 416, 871 et 1926, n° 530, 293.
16. ASAHINA (Y.) et OHTA (T.). — Transition of evodiamine into rutaecarpine I. c., 1926, n° 530, 293-299 dans *Chem. Abstr.*, 1927, 21, 2134.
17. ASAHINA (Y.) et OHTA (T.). — Synthese des Rutaecarpins. III. I. c., 1928, 18, 317.
18. ASAHINA (Y.) et OHTA (T.). — Eine Synthese des Evodiamins. *Ber. d. pharm. Gesel.*, 1928, 61, 319-21 et 869.
19. ASAHINA (Y.) et OHTA (T.). — Nachtrag zur Kenntniss des Evodiamins und des Rutaecarpins. *J. pharm. Soc. Japan*, 1929, 49, n° 573, 157.

20. ASAHINA (Y.) et OHTA (T.). — Evodiamine and rutaecarpine. *J. pharm. Soc. Japan*, 1929, 49, 1025, dans *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 1386.
21. ASAHINA (Y.), OHTA (T.) et INUBUSE (M.). — Ueber das Alkaloid von *Skimmia repens*, Nakai. *Ber. d. chem. Gesel.*, 1930, 63, 2045.
22. AUBRÉVILLE (A.). — Les *Teclea*. Flore forestière de la Côte d'Ivoire. Paris, Larose édit., 1936, 92-94.
23. AUBRÉVILLE (A.). — Flore forestière Soudano-Guinéenne, A.O.F.-Cameroun-A.E.F. Sté Ed Geograph. marit., col. 1950, 362.
24. AUBRÉVILLE (A.) et PELLEGRIN (F.). — Rutacées. *Notulae systematicae*, 1950, 14, 60.
25. BAILLON (H.). — *Evodia boiviniana*, Bail. *Bull. Soc. Linnéenne de Paris*, 1886, 591.
26. BALANSARD (J.) et MERCIER (J.). — Le Kinkélibah de Kita ou *Teclea sudanica* A. Chev., *Med. trop.*, 1947, 7, 238-249.
27. BATTESBY (A. R.) et OPENSHAW (H. T.). — The imidazol alkaloids, dans MANSKE (R. H. F.) et HOLMES (H. L.). — The alkaloids, New-York, 1953, 3, 201-246.
28. BECKURTS (H.). — Zur Kenntnis der Angosturaalkaloide. I. — Cusparin. *Arch. Pharm.*, 1895, 233, 410.
29. BECKURTS (H.) et FRERICH (G.). — Untersuchung von Alkaloiden der Angosturarinde. *Apoth. Zeit.*, 1903, 18, 697.
30. BECKURTS (H.) et FRERICH (G.). — Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen. *Arch. Pharm.*, 1905, 243, 470.
31. BECKURTS (H.) et NEHRING (P.). — Ueber die Bestandteile der Angosturarinde, der Rinde von *Cusparia trifoliata* Engl. *Arch. Pharm.*, 1891, 229, 591.
32. BERINZAGHI (B.), MURAZABAL (A.), LABRIOLA (R.) et DEULOFEU (V.). — Structure of γ -fagarine. *J. org. Chem.*, 1955, 10, 181-183.
33. BICKERN (W.). — Beitrag zur Kenntnis der *Casimiroa edulis*, La Llave. *Arch. Pharm.*, 1903, 241, 166-176.
34. BOCCUILLON (H.). — Etude botanique et pharmacologique des Xanthoxylées. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1901.
35. BOIARKINE (A. N.). — *Fiziologia Rastenii*, 1958, 5, n° 1, 86-87.
36. BOLOTNIKOV (S. M.) et KRAIZMAN (P. S.). — Microdetermination of alkaloids in simple and complex drugs by means of the Dragendorff reagent. *Ukrain. Gosudarst. Inst. Eksptl. Farm.* (Karkov), Konsultatsionnye Materialy., 1939, n° 8-9, 239-247, dans *Chem. Abstr.*, 1942, 36, 2999.
37. BRILL (H. C.) et WELLS (A. H.). — The physiological active constituents of certain Philippine medicinal plants. II. *Philipp. J. Sci.*, 1917, 12, 16-95.
38. BROWN (R. D.), DRUMOND (L. J.), LAHEY (F. N.) et THOMAS (W. C.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : *Acronychia baueri*, Schott. II. — Some reactions of the alkaloid acronycine. *Aust. J. Sci. Res.*, 1949, 2A, 622-629.
39. BROWN (R. D.), DRUMOND (L. J.) et LAHEY (F. N.). — Structure of acronycine I. c., 1949, 2A, 630-637.
40. BROWN (R. D.) et LAHEY (F. N.). — Ultraviolet absorption spectra of the acridone alkaloids. I. — Compounds containing the acridone nuclear I. c., 1950, 3A, 593-614.
41. BROWN (R. F. C.), GUILHAM (P. T.), HUGHES (G. K.) et RITCHIE (E.). — The chemical constituent of *Flindersia* sp. : *Flindersia maculosa* F. Muell. bark. *Aust. J. Chem.*, 1954, 7, 181-188.
42. BROWN (R. F. C.), HOBBS (J. J.), HUGHES (G. K.) et RITCHIE (E.). — The chemical constituents of Australian *Flindersia* sp. — VI.

- The structure and chemistry of flindersine. *l. c.*, 1954, 7, 348-377.
43. BURTLES (R.), PYMAN (F. L.) et ROYLANCE (J.). — The relation of pilocarpidine to pilocarpine. Synthesis of 1:4-diméthyl glyoxalines. *J. Chem. Soc.*, 1925, 127, 581.
 44. BYASSON (M.). — Note sur la présence dans les feuilles de Jaborandi (*Pilocarpus pennatifolius*) d'une substance offrant les caractères des alcaloïdes naturels. *Répert. Pharm.*, 1875, (2), 3, 174-177.
 45. CAILLE (E.) et VIEL (E.). — Sur un nouveau réactif des alcaloïdes et la préparation des iodostibinates de ces corps à l'état cristallisé. *C. R. Ac. Sc.*, 1923, 176, 1156.
 46. CANNON (J. R.), HUGHES (G. K.), NEILL (K. G.) et RITCHIE (E.). Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : *Evodia xanthoxyloides*, F. Muell. III. Structure of the colored alkaloids : evoxanthidine, xanthevodine and xanthoxoline. *Aust. J. Sci. Res.*, 1952, A5, 406-411.
 47. CANNON (J. R.), HUGHES (G. K.), PRICE (J. R.) et RITCHIE (E.). — Constituents of *Flindersia bourjotiana*, F. Muell. *l. c.*, 1952, A5, 420-422.
 48. CHAKRAVARTI (D.), CHAKRAVARTI (R. N.) et CHAKRAVARTI (S. C.). — Alkaloids of *Glycosmis arborea*, Correa : isolation of arborine and arborinine. Structure of arborine. *J. Chem. Soc.*, 1953, 3337-3340.
 49. *Ibid.* Arborine and glycosine. *Science and Culture* (India), 1953, 18, 553-554.
 50. CHAKRAVARTI (K. K.). — On the alkaloids isolated from the matured bark of *Aegle marmelos*, Correa. *J. Ind. Chem. Soc.*, 1944, 21, 401.
 51. CHAKRAVARTI (R. N.) et CHAKRAVARTI (S. C.). — Chemical investigation of *Glycosmis arborea*, Correa. Arborine and arborinine. *J. Proc. Inst. Chemist (India)*, 1952, 24, 96-104.
 52. CHASTAING (P.). — Sur la formule de la pilocarpine. *J. Pharm. Chim.*, 1881, (5), 4, 336.
 53. *Ibid.* Recherches sur la pilocarpine. *C. R. Ac. Sc.*, 1882, 94, 223.
 54. *Ibid.* Action de l'acide nitrique fumant et action de l'acide chlorhydrique sur la pilocarpine. *C. R. Ac. Sc.*, 1882, 94, 868.
 55. *ibid.* Action du brome sur la pilocarpine. *l. c.*, 1883, 97, 1435.
 56. *Ibid.* Action du chlore et de l'iode sur la pilocarpine. *l. c.*, 1885, 100, 1593.
 57. *Ibid.* Sur les dérivés alcooliques de la pilocarpine. *l. c.*, 1885, 101, 507.
 58. CHATTERJEE (A.) et CHANDHURI (N. A.). — New synthesis of β -hydroxy- β -(p-méthoxyphényl) éthyl-amine and aegelin, the alkaloid of *Aegle marmelos* Correa. *Science and Culture*, 1957, 23, 155-156.
 59. CHATTERJEE (A.) et MAJUNDAR (S. G.). — The alkaloid from *Glycosmis pentaphylla*, Correa. *l. c.*, 1952, 17, 306-307.
 60. *Ibid.* Glycosine alkaloid of *Glycosmis pentaphylla*, Correa *l. c.*, 1953, 18, 505-506.
 61. CHATTERJEE (A.) et ROY (S. K.). — Aegelenine, a new alcaloid of leaves of *Aegle marmelos*, Correa. *l. c.*, 1957, 23, 106-107.
 62. CHEMNITZ (F.). — Zur Darstellung des Pilocarpins. *J. prakt. Chem.*, 1928, 118, 20.
 63. CHEN (A. L.) et CHEN (K. K.). — The constituents of Wu chü yü (*Evodia rutaecarpa*, Benth). *J. amer. pharm. Assoc.*, 1933, 22, 716.

64. CHEVALIER (A.). — Plantes nouvelles ou peu connues de l'Afrique tropicale. III. Sur une Rutacée utile du Soudan Français. *Bull. Mus. Hist. Nat. Paris*, 1933, 2-5, 408-409.
65. Ibid. Sur de nouveaux *Teclea* de l'Afrique occidentale. *Rev. Bot. Appl. et d'Agriculture trop.*, 1950, 30, 78.
66. CHEVALLIER et PELLETAN (G.). — Sur le *Zanthoxylum* des Caraïbes ou Clavaler des Antilles. *J. Chim. med.*, 1826, 2, 314.
67. CHIOVENDA (E.). — *Teclea*. *Flora Somala*, 1932, 2, 47.
68. CHOPRA (R. N.), GHOSH (S.) et DUTT (A. T.). — A preliminary note on the chemistry and pharmacology of *Skimmia laureola*. Hook. f. *Ind. J. Med. Res.*, 1938, 26, 481-484.
69. COMIN (J.) et DEULOFEU (V.). — Argentina plants XIV-N-méthylisocorydine a quaternary alkaloid from bark of *Fagara Coco* (Gill) Engl. *J. org. Chem.*, 1954, 19, 1774-1779.
70. Ibid. Studies on Argentina plants. XVII. The structure of fagarine II. *Tetrahedron (G. Br.)*, 1959, 6, 63-67.
71. COOKE (R. G.) et HAYNES (H. F.). — Alkaloids of *Evodia littoralis*. *Endl. Aust. J. Chem.*, 1954, 7, 273-276.
72. COURTOIS (J. E.), PERLES (R.) et TODOROVITCH (K.). — Sur la caractérisation chromatographique des glucides du liquide céphalo-rachidien. *Ann. Biol. clin.*, 1956, 14, 10-12, 706-709.
73. CROW (W. D.) et PRICE (J. R.). — Preliminary examination of melicopine, melicopidine, and melicopidine. *Aust. J. Sci. Res.*, 1949, 2A, 255-263.
74. Ibid. Alkaloid of the Australian *Rutaceae* : *Melicope Fareana*, F. Muell. V. The structure of alkaloids. *l. c.*, 282-306.
75. DALZIEL (J. M.). — The useful plants of West Tropical Africa, 1937, 309.
76. DEULOFEU (V.). — The alkaloids of *Fagara Coco*, (Gill) Engl. *Arquiv. Faculdade nacl. med. (Rio de Janeiro)*, 1946, 1, 80-84.
77. DEULOFEU (V.) et BASSI (D.). — Ultraviolet absorption spectra of skimmianine, γ -fagarine and ether derivatives. *Anales Assoc. quim. Argentina*, 1952, 40, 249-59.
78. DEULOFEU (V.), LABRIOLA (R.) et BERINZAGHI (B.). — Studies on Argentina plants VIII- on the constitution of α -fagarine. *J. org. Chem.*, 1947, 12, 217-220.
79. Ibid. *Ciencia e Investig.* (Buenos-Aires), 1948, 4, 214-215.
80. Ibid. Structure of α -fagarine. *Nature*, 1948, 162, 694.
81. DEULOFEU (V.), LABRIOLA (R.) et LANGHE (J.). — Studies on Argentina plants. V. identification and caracterization of some alkaloids in *Fagara coco* (Gill) Engl. *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 2326.
82. DEULOFEU (V.), LABRIOLA (R.), ORIAS (O.), MOISSET DE ESPANES (E.) et TARQUINI (A.). Fagarine, a possible substitute for quinidine. *Science*, 1945, 102, 69.
83. DEULOFEU (V.) et LUPPI (A.). — Preparacion de la alfa-fagarine à partir del *Fagara coco* (Gill) Engl. *Bol. Soc. quim. Peru.*, 1947, 13, 29-32.
84. DEY (A. N.). — The Jaborandi alkaloids. I. The synthesis of homo- and isohomo-pilopic acids-and of r-pilocarpidine- and r-isopilocarpidine by new methods and the resolution of r-pilocarpine. *J. Chem. Soc.*, 1937, 1057.
85. DEY (B. B.), PILLAY (P. P.), DAVID (S. C.) et RAJAMANIKAN (N.). — The chemistry and pharmacological action of *Toddalia aculeata* Pers. *Ind. J. med. Res.*, 1935, 22, 765-770.
86. DJERASSI (C. D.), HERRAN (J.), KHASTGIR (H. N.), RINIKER (B.) et ROMO (J.). — Alkaloid studies. XV casimiroedin. *J. org. Chem.*, 1956, 21, 1510-1511.

87. EASTWOOD (F. W.), HUGHES (G. K.) et RITCHIE (E.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : *Evodia xanthoxyloides*, F. Muell. IV. the structure of evoxine and evoxidine. *Aust. J. Chem.*, 1954, 7, 87-98.
88. ENGLER (A.). — *Rutaceae*. *Abh. Preuss. Akad. Wiss.*, 1894, 369.
89. Ibid. *Pflanzenwelt Ost Afr.*, C 1895, 228 et 433.
90. Ibid. *Rutaceae africanae*. *Botanische Jahrbücher, für Systematik Pflanzengeschichte*, 1897, 23, 152-153 ; 1903, 32, 120 ; 1905, 36, 244-5 ; 1911, 46, 410-11 ; 1917, 54, 305, 307 et 308.
91. Ibid. *Rutaceae* in die Vegetation der Erde : Die Pflanzenwelt Afrikas, 1915, 3, 1, 754, 756, 757.
92. ENGLER (A.) et PRANTL (K.). — *Rutaceae*. Die natürlichen Pflanzenfamilien. 1896, 3, 4, 110, 176, 182-183.
93. Ibid. *l. c.*, 1931, 2, 19a, 315.
94. EWIG (G. W.) et STECK (E. A.). — Absorption spectra of heterocyclic compounds I-quinolinols and isoquinolinols. *J. amer. chem. Soc.*, 1946, 68, 2181.
95. FAUGERAS (G.). — Contribution à l'étude des alcaloïdes et flavonoïdes chez quelques Genistées indigènes à l'aide de l'électrophorèse. *Thèse Doct. Pharm. (Etat)*, Paris, 1956.
96. FAUGERAS (G.) et STAMBOULI (A.). — Sur une microméthode de caractérisation des principes actifs dans les poudres végétales. *Ann. Falsif. et Fraudes*, 1960.
97. FERREIRA da SILVA (A. J.). — Sur l'emploi du sulfosélénite d'ammoniaque pour caractériser les alcaloïdes. *Bull. Soc. chim.*, 1891, (3), 6, 86.
98. FRANÇOIS (M.) et BLANC (L. G.). — Méthode de préparation de quelques iodomercurates d'alcaloïdes cristallisés. *Bull. Soc. chim. fr.*, 1922, (4), 31, 1304 ; 1923, 33, 640.
99. FRANÇOIS (M.) et SEGUIN (Mlle L.). — Sur la préparation d'un iodobismuthate de quinine amorphe et sur son analyse. *J. Pharm. Chim.*, 1925, (8), 2, 59-69.
100. FRANKLIN (G. L.). — Preparation of thin section of synthetic resins and wood-resin composites, and a new macerating method for wood. *Nature*, 1945, 155, 51.
101. FROLOVA (V. I.), BAU'KONSKII et VOLINSKAYA (M. B.). — Chemical studies of alkaloids of *Choisya ternata*, H.B.K. *Med. Prom. U.R.S.S.* 1958, 12, 7, 35-40.
102. GABBAI (M.). — Les alcaloïdes des Pervenches. *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Paris, 1958.
103. GADAMER (J.). — Ueber Corydalisalkaloïde (Corydin, isocorydin). *Arch. Pharm.*, 1911, 249, 669-680.
104. Ibid. Zur Kenntnis der *Chelidonium*-Alkaloïde. *l. c.*, 1919, 257, 298.
105. Ibid. Zur Kenntnis der *Chelidonium*-Alkaloïde-2-Mitteilung mit ein Anhang : die quantitative Bestimmung der Dioxymethylen gruppe in Alkaloiden. *l. c.*, 1920, 258, 148.
106. GELL (R. J.), HUGHES (G. K.) et RITCHIE (E.). — Alkaloids of *Evodia alata*, F. Muell. *Aust. J. Chem.*, 1955, 8, 114-120.
107. Ibid. Structure of maculine. *l. c.*, 1955, 8, 422.
108. GELLERT (E.). — Some non alkaloidal constituents of the bark of *Teclea grandifolia*, Engl. *Aust. J. Chem.*, 1957, 10, 2, 209-210.
109. GERRARD (A. W.). — The alkaloidal and active principle of *Jaborandi*. *Pharm. J.*, 1875, (3), 5, 865 et 965.
110. Ibid. Some salts of pilocarpine. *l. c.*, 1877, (3), 7, 255.
111. GIACOSA (P.) et MONARI (A.). — Sopra due nuovi alcaloïdi estratti dalla corteccia di *Xanthoxylon senegalense* D. C. (Artar-root). *Gazzetta-chim. Ital.*, 1887, 17, 362-367.

112. GIACOSA (P.) et SOAVE (M.). — Studj chimici farmacologici sulla corteccia di *Xanthoxylon senegalense* D. C. (Artar-root), *l. c.*, 1889, 19, 303.
113. GOODSON (J. A.). — Constituents of the bark of *Zanthoxylum macrophyllum* Oliv. *Biochem. J.*, 1921, 15, 123-128.
114. GOTO (R.). — *Fagara mantschurica*, Hondo. *J. pharm. Soc. Japan*, 1941, 61, 91.
115. GRANDIDIER (Ch.). — Rutacées. *Hist. nat. Madagascar Bot. atlas*, 1881, 168.
116. GREEN (N.) et GREEN (M. W.). — Melting points of officinal organic compounds. *Bull. Natl. Formulary Comm.*, 1944, 12, 175.
117. GRUNDON (M. F.) et CORINDAL (Mc. N. J.). — The synthesis of Dictamnine and γ fagarine. *J. Chem. Soc.*, 1957, 2177, 2188.
118. GUILLAUME (A.). — Sur les silicotungstates de pilocarpine, de pseudo-pelletièreine et le dosage de ces alcaloïdes. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1927, 34, 151.
119. HARDY (E.). — Sur le Jaborandi (*Pilocarpus pinnatus*). *Bull. Soc. chim. France*, 1875, 2, 24, 497.
120. HARDY (E.) et CALMELS (G.). — De la pilocarpine. *C. R. Ac. Sc.*, 1886, 102, 1116.
121. Ibid. De la jaborine. *l. c.*, 1251.
122. Ibid. Dédoublément de la pilocarpine. *l. c.*, 1562.
123. Ibid. Sur la synthèse de la pilocarpine. *l. c.*, 1887, 105, 68.
124. HARNACK (E.). — Ueber einen basischen Begleiter des Pilocarpins in den Jaborandiblättern. *Chem. Centr.*, 1885, 628.
125. Ibid. Ueber die Alkaloide der Jaborandiblätter. *Ann. d. Chem.*, 1887, 238, 228-230.
126. HARNACK (E.) et MEYER (H.). — Untersuchungen ueber die Alkaloide der Jaborandiblätter. *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1880, 204, 67.
127. Ibid. Jaborine. *J. Pharm. Chim.*, 1881, (5), 3, 334.
128. HAWORTH (R. D.) et PERKIN (W. H.). — The conversion of berberine into β -homochelidonine (α -allocryptopine). *J. Chem. Soc.*, 1926, 129, 445.
129. HAYNES (H. F.), NELSON (E. R.) et PRICE (J. R.). — The alkaloids of the Australian *Rutaceae* : *Pentaceras australis*, Hook. f. I-Isolation of alkaloids and identification of canthine-6-one. *Aust. J. Sci. Res.*, 1952, A5, 2, 387-400.
130. HENRY (T. A.). — The plant alkaloids. Churchill, ed. London, 1949 (4^e ed.).
131. HERZIG (J.) et MEYER (H.). — Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff. *Monatsh. f. Chem.*, 1895, 16, 606 et 1897, 18, 381.
132. Ibid. Zur Kenntnis des Pilocarpidins. *l. c.*, 1898, 19, 56.
133. HIERN. — *Zanthoxylum Welwitschii*, Verd. *Cat. Afr. Plants Welw.*, 1896, 1, 164.
134. HOCHSTETTER (C. F.). — *Flora*, 1844, 27, 18.
135. HOFFMAN (F.). — *Toddalia glomerata*, F. Hoffm. *Beiträge Kenntnis Flora von Central Ost Afrika*, 1888.
136. HOLMS (E. M.). — New drugs introduced during the last fifty years. *J. amer. pharm. Assoc.*, 1923, 12, 712.
137. HONDA (J.). — Ueber das Skimmianin, ein Alkaloid der *Skimmia japonica* Thunb. *Arch. f. exp. Path. u. Pharmacol.*, 1904, 52, 82-94.
138. HUGHES (G. K.), LAHEY (F. N.), PRICE (J. R.) et WEBB (L. J.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : six unrecorded alkaloids have been isolated from 3 rain-forest species. *Melicope Fareana*, *Evodia xanthoxyloides*, F. Muell. and *Acronychia Baueri*. *Schott. Nature*, 1948, 162, 223-224.

139. HUGHES (G. K.) et NEILL (K. G.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae Evodia xanthoxyloides*, F. Muell. I-Evoxanthine. *Aust. J. Sci. Res.*, 1949, A2, 429-436.
140. HUGHES (G. K.), NEILL (K. G.) et RITCHIE (E.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae : Evodia xanthoxyloides*, F. Muell. II. Isolation of alkaloids from leaves. *l. c.*, 1952, A5, 401-405.
141. HUGHES (G. K.) et RITCHIE (E.). — The synthesis of acridone alkaloids. *l. c.*, 1951, A4, 423-431.
142. HUMBERT (H.). — Flore de Madagascar et des îles Comores. 104^e famille : Rutacées, 1950, 72-78.
143. HUTCHINSON (F. L. S.) et DALZIEL (J. M.). — *Tectlea*. Flora of West Tropical Africa, 1927-8, 1, 481.
144. IRIARTE (J.), KINCL (F. A.), ROSENKRANZ (G.) et SONDHEIMER (F.). — The constituents of *Casimiroa edulis*, LLave et Lex. II. — *Bark. J. Chem. Soc.*, 1956, 4170-73.
145. JANOT (M. M.) et CHAIGNEAU (M.). — Sublimation des alcaloïdes sous pression réduite. *C. R. Ac. Sc.*, 1947, 225, 1371.
146. JOWETT (H. A. D.). — The constitution of pilocarpine I, II, III. *J. Chem. Soc.*, 1900, 77, 474, 851, 1331.
147. Ibid. A new synthesis of α -Ethyltricarballic-Acid. *l. c.*, 1901, 79, 1346.
148. Ibid. The constitution of pilocarpine. IV. *l. c.*, 1903, 83, 438.
149. Ibid. The constitution of pilocarpine V- Conversion of isopilocarpine into pilocarpine. *l. c.*, 1905, 87, 794.
150. JOWETT (H. A. D.) et POTTER (C. E.). — Preparation and properties of 1:4 (or 1:5) dimethylglyoxaline and 1:3 dimethylpyrazole. *l. c.*, 1903, 83, 464.
151. JOWETT (H. A. D.) et PYMAN (F. L.). — Note on the alkaloids of *Pilocarpus racemosus*, *Proc. Chem. Soc.*, 1912, 28, 268.
152. Ibid. The alkaloids of *Xanthoxylum brachycanthum*, Oliv. *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 291 et 825.
153. KHOSTAGIR (H.). — The alkaloids of *Xanthoxylum Budrunga*, *Current Sci. (India)*, 1947, 16, 185.
154. KIMURA (Y.), KOZUMI (S.) et MYOGAN (S.). — Studies on the standardization of crude drugs. II. On the production conditions and berberine content of *Phellodendron*. *J. pharm. Soc. Japan*, 1953, 73, 194.
155. KINCL (F. A.), ROMO (J.), ROSENKRANZ (G.) et SONDHEIMER (F.). — The constituents of *Casimiroa edulis*, LLave et Lex. I. Seeds. *J. Chem. Soc.*, 1956, 4163-4169.
156. KORNER (G.) et BOHRINGER (C.). — Ueber die Alkaloide der Angosturarinde. *Ber. d. chem. Ges.*, 1883, 16, 2305.
157. KOVALENKO (V. N.). — Pharmacochemical and pharmacological properties of the alkaloid dictamnine from *Dictamnus albus turkestanicus*. *Farmatsiya*, 1946, 9, n° 5, 20, dans *Chem. Abstr.*, 1947, 41, 6989.
158. LAFORGE (F. B.) et BARTHEL (W. F.). — A new constituent isolated from the southern prickly-ash bark. *J. org. Chem.*, 1944, 9, 250.
159. LAHEY (F. N.), LAMBERTON (J. A.) et PRICE (J. R.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : The structure and reactions of acronycidine. *Aust. J. Sci. Res.*, 1950, 3A, 155-171.
160. LAHEY (F. N.) et THOMAS (W. C.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae : Acronychia Baueri*, Schott. I. The isolation of the alkaloids *l. c.*, 1949, 2A, 249 et 423-426.
161. LAMBERTON (J. A.) et PRICE (J. R.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae : Acronychia Baueri*, Schott.; alkaloids present in leaves. *Aust. J. Chem.*, 1953, A6, 66-77.

162. Ibid. Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : *Medicosmis Cunninghamii* Hook. f. l. c., 173-179.
163. LANZA. — *Teclea diversifolia*, Lanza. *Lav. Ist. Bot. Palermo*, 1934, 5, 7.
164. LEBEAU (P.) et Collaborateurs. — *Traité de Pharmacie chimique*, t. IV, Masson édit. (4^e édit.). Paris, 1955-1956.
165. LÉGER (E.) et ROQUES (F.). — Contribution à l'étude de la carpine ou pilosine. *C. R. Acad. Sc.*, 1912, 155, 1088 ; 1913, 156, 1687.
166. LEPRINCE (M.). — Etude pharmacognosique de l'*Adenium Hongkel*, D. C. et de *Xanthoxylum ochroxylon*, D. C. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1911, 18, 343.
167. LOBSTEIN (J. E.) et HESSE (P.). — Etude botanique, chimique et pharmacodynamique du *Toddalia aculeata*, Pers. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1931, 38, 157.
168. MAC KENZIE (A. W.) et PRICE (J. R.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae* : *Glycosmis arborea*, Correa *Aust. J. Sci. Res.*, 1952, A5, 579-580.
169. MANSKE (R. H. F.) et HOLMES (H. L.). — The alkaloids, t. II et III, Academic Press, New York, 1953.
170. MANSKE (R. H. F.) et ROBINSON (R.). — The composition of β -3-indolyl propionic Azide. *J. Chem. Soc.*, 1927, 240.
171. MARION (L.), RAMSAY (D. A.) et JONES (R. N.). — The infrared absorption spectra of alkaloids. *J. amer. chem. Soc.*, 1951, 73, 305-308.
172. MASCRÉ (M.) et LOISEAU (J.). — Dosage des alcaloïdes par précipitation silicotungstique et colorimétrie. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1941, 48, 273.
173. MASSATSCH (C.). — The identification of some officinal alkaloids and anesthetics. *Pharm. Ztg.*, 1947, 83, 210-212, dans *Chem. Abstr.*, 1948, 42, 7935.
174. MATTHES (H.) et RAMMSTEDT (O.). — Bestimmung des Pilocarpingehaltes der Jaborandiblätter mittelst Pikrolonsäure. *Arch. Pharm.*, 1907, 245, 131.
175. MATTHES (H.) et SCHREIBER (E.). — Ueber hautreizende Hölzer. *Ber. d. pharm. Ges.*, 1914, 24, 385-444.
176. MERCIER (F.). — Notes préliminaires sur les effets pharmacodynamiques d'un pseudo-kinkélibah « le kinkélibah de Kita ». *C. R. Soc. Biol.*, 1933, 113, 97.
177. MERCK (E.). — Ueber Pilocarpidin. *E. Merck Darmstadt. Bericht über das Jahr 1896*, 11, 1897, 5.
178. MUKERJEE (A.) et BOSE (P. K.). — On the constitution of the alkaloid isolated from the bark of *Chloroxydon Swietenia*, D. C. *J. ind. Chem. Soc.*, 1946, 23, 1.
179. MURAYAMA (Y.) et SHINOZAKI (K.). — Alkaloids of *Coptis* root and bark of *Phellodendron amurense*, Rupr. — Alkaloid phenol. *J. pharm. Soc. Japan*, 1926, n° 530, 299-302.
180. MURAYAMA (Y.) et TAKATA (N.). — Ueber die Bestandteile der Rinde von *Phellodendron amurense*, Rupr. *J. pharm. Soc. Japan*, 1927, n° 550, 1035.
181. NAKANO (T.). — Studies on the alkaloids of Magnoliaceous plants : Alkaloids of *Magnolia grandiflora*, L., structure of magnoflorine. *Pharm. Bull. Japan.*, 1954, 2, 329-334.
182. NEILL (K. G.). — *M. Sci. Thesis* (University of Sydney, 1949), dans MANSKE (R. H. F.) et HOLMES (H. L.). — The alkaloids, 1953, t. II, p. 368.
183. NELSON (E. R.) et PRICE (J. R.). — Alkaloids of the Australian *Rutaceae* *Pentaceras australis* Hook. f., Identification of 5-méthoxy canthinone-6-one. *Aust. J. Sci. Res.*, 1952, A5, 563-569.

184. NELSON (E. R.) et PRICE (J. R.). — Identification of 4-methylthio canthine-6-one *l. c.*, 1952, A5, 768-781.
185. OBATA (T.). — Ueber die Alkaloide der Früchte von *Orixa japonica*, Thunb. *J. pharm. Soc. Japan*, 1939, n° 7, 59, 136.
186. OBERLIN (L.) et SCHLAGDENHAUFFEN (F.). — Sur l'essence d'anguature vraie. *J. Pharm. Chim.*, 1877, (4), 26, 130.
187. OHTA (T.). — Addendum on the synthesis of rutaecarpine. *J. Pharm. Soc. Formosa*, 1938, 51, 2, dans *Chem. Abstr.*, 1940, 34, 5846.
188. OHTA (T.). — Supplementary note on the synthesis of rutaecarpine. *J. pharm. Soc. Japan*, 1940, 60, 311, dans *Chem. Abstr.*, 1940, 34, 7291.
189. OHTA (T.) et MIYAZACKI (T.). — Components of the fruit of *Skimmia repens* Nakai. *J. pharm. Soc. Japan*, 1956, 76, 463.
190. OLIVER (D.). — *Toddalia nobilis*, Hook. f. *Flora of tropical Africa*, 1868, I, 306.
191. OLIVER (D.). — *Comoroa pisocarpa*, Oliv. *Hooker's. Icones Plantarum*, 1895, 25, 2408.
192. OLIVIERIO (A.) et TRUCCO (F. S.). — Styphnic acid and picric acid in the microchemical investigation of alkaloids. *Atti Accad. Gioenia Sci. nat. Catania*, 1939, (6), 4, 15, dans *Chem. Abstr.*, 1941, 35, 7116.
193. PALMER (K. H.). — Recherches sur quelques Rutacées africaines à alcaloïdes du genre *Fagara*. *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Paris, 1956.
194. PALMER (K. H.) et PARIS (R.). — Recherches sur les *Fagara* africains. IV. — Etude préliminaire du *Fagara angolensis*, *Engl. Ann. pharm. fr.*, 1955, 13, 657.
195. PARIS (R.) et MOYSE-MIGNON (Mme H.). — Etude préliminaire du *Fagara xanthoxyloides*, Lam. *l. c.*, 1947, 5, 410.
196. PARIS (R.) et MOYSE-MIGNON. — Etude préliminaire du *Fagara viridis*, A. Chev. et du *Fagara parvifolia*, A. Chev. *l. c.*, 1948, 6, 409.
197. PARIS (R.) et MOYSE-MIGNON (Mme H.). — Etude du *Fagara macrophylla*, *Engl. l. c.*, 1951, 9, 479.
198. PARIS (R.) et STAMBOULI (A.). — Sur la présence d'un alcaloïde identique à l'évoxanthine chez le *Teclea grandifolia*, *Engl. C. R. Ac. Sc.*, 1958, 247, 2421-23.
199. PARIS (R.) et STAMBOULI (A.). — Sur la présence d'un alcaloïde nouveau, la técléine chez le *Teclea sudanica*, A. Chev. *C. R. Ac. Sc.*, 1959, 248, 3736-38.
200. PARODI (D.). — A second kind of jaborandi. *Pharm. J.*, 1875, (3), 5, 781.
201. PERKIN (A. G.) et HUMMEL (J. J.). — The colouring principle of *Toddalia aculeata*, Pers., and *Evodia meliaeifolia*, *J. Chem. Soc.*, 1895, 67, 413.
202. PERRIER DE LA BATHIE (H.). — Revision des Rutacées de Madagascar et des Comores. *Mem. Ac. Sci.*, 1949, 67, 35.
203. PERRINS (J. D.). — On berberine — contribution to its history and revision of its formula. *J. Chem. Soc.*, 1862, 15, 339-342.
204. PETIT (A.) et POLONOVSKI (M.). — Sur deux nouveaux alcaloïdes isolés d'une espèce de Jaborandi. *Bull. Soc. chim. Paris*, 1897, 17, 553.
205. PETIT (A.) et POLONOVSKI (M.). — Contribution à l'étude de la pilocarpine et de la pilocarpidine. *l. c.*, 1897, 17, 554.
206. PETIT (A.) et POLONOVSKI (M.). — De l'isomérisation de la pilocarpidine avec la pilocarpine. *l. c.*, 1897, 17, 702.
207. PINNER (A.). — Ueber Pilocarpin. *Ber. d. chem. Ges.*, 1905, 38, 1510.

208. PINNER (A.). — Ueber Pilocarpin und dessen Umwandlung in eine neue Modification. *Ber. d. chem. Ges.*, 1905, 38, 2560.
209. PINNER (A.) et KOHLHAMMER (E.). — Ueber Pilocarpin. *l. c.* 1900, 33, 1424 et 2357 ; 1901, 34, 727.
210. PINNER (A.) et SCHWARZ (R.). — Ueber Pilocarpin. *l. c.*, 1902, 35, 192-210 et 2441-2459.
211. POLDJAKAWA (A. M.). — *J. gen. Chem. U.R.S.S.*, 1939, 9, 1402.
212. POLONOVSKI (M.) et POLONOVSKI (M.). — Nouvelle recherche dans la série de la pilocarpine. I. — Nitropilocarpine et nitrosopilocarpine. *Bull. Soc. chim. France*, 1922, (4), 31, 1027.
213. POLONOVSKI (M.) et POLONOVSKI (M.). — II. — Ethers pilocarpiques et dérivés. *l. c.*, 1185.
214. POLONOVSKI (M.) et POLONOVSKI (M.). — III. — Isopilocarpine ou phénylisopilopyrrolidone. *l. c.*, 1201.
215. POLONOVSKI (M.) et POLONOVSKI (M.). — IV. — Sur la métapilocarpine. *l. c.*, 1204.
216. POLONOVSKI (M.) et POLONOVSKI (M.). V. — Isomère de la pilocarpine et de l'isopilocarpine, *l. c.*, 1314.
217. POWER (F. B.) et CALLAN (T.). — The Constituents of the seeds of *Casimiroa edulis*, Llave et Lex. *J. Chem. Soc.*, 1911, 99, 1993-2010.
218. PREOBRASHENSKI (N. A.) et KULESHOVA (M. G.). — Synthesis of some pilocarpine analogs. XIII. — Pilocarpine alkaloids. *J. gen. Chem (U.R.S.S.)*, 1945, 15, 237-244, dans *Chem. Abstr.*, 1946, 40, 2147.
219. PREOBRASHENSKI (N. A.), PREOBRASHENSKI (W. A.) et POLDJAKOVA (A. M.). — *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1936, 983.
220. PREOBRASHENSKI (N. A.), PREOBRASHENSKI (W. A.) et WOMPE (A. F.) et SCHTSCHUKINA (M. N.). — Ueber Alkaloide der Jaborandiblätter. III. — Synthese des Pilocarpins und des Pilocarpidins. *Ber. d. chem. Ges.*, 1933, 66, 1536-1541.
221. — PREOBRASHENSKI (N. A.), WOMPE (A. F.) et PREOBRASHENSKI (W. A.). — Ueber Alkaloide der Jaborandiblätter. II. — Struktur und Synthese des Isopilocarpins. *Ber. d. chem. Ges.*, 1933, 66, 1187-1193.
222. PRICE (J. R.). — The alkaloids of the Australian *Rutaceae* : I. — Isolation of the constituent alkaloids : *Melicope Fareana*, F. Muell. Leaves and barks. *Aust. J. Sci. Res.*, 1949, A2, 249-254.
223. PRIESS (H.). — Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von *Fagara xanthoxyloides* Lam. *Ber. d. pharm. Ges.*, 1911, 21, 227.
224. PURVIS (J. E.). — The absorption spectra of various alkaloids and their salicylates and of other derivatives of salicylic acid. *J. Chem. Soc.*, 1927, 2715.
225. PYMAN (F. L.). — The tautomerism of glyoxalines and the constitution of pilocarpine. *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 1814.
226. PYMAN (F. L.). — The synthesis of glyoxaline derivatives allied to pilocarpine. *l. c.*, 1912, 101, 530.
227. PYMAN (F. L.). — The Pilosine a new alkaloid from *Pilocarpus microphyllus*. *l. c.*, 1912, 101, 2260.
228. PYMAN (F. L.). — Orientation of the 1:4 and 1:5 dimethylglyoxalines mode of fission of 5 aminoglyoxalines. *l. c.*, 1922, 121, 2616.
229. RAFFENEAU-DELILLE (A.). — Note sur quelques plantes nouvelles d'Abyssinie. *Ann. des Sci. nat.*, 1843, (2), 20, 90.
230. REDEMANN (E. C.), WISGARVER (B. B.) et ALLES (G. A.). — Characterisation of certain alkaloids from *Fagara Coco* (Gill) Engl. *J. amer. chem. Soc.*, 1949, 71, 1030-1034.
231. ROSENTHALER (L.). — Microchemical behavior of the official alkaloids. *Am. J. Pharm.*, 1929, 101, 821.

232. SAIFER (A.) et ORESKES (I.). — Color reaction of amino acids with alloxan, isatin and ninhydrin in circular paper chromatography. *Analyt. Chem.*, 1956, 28, 501.
233. SCHLAGER (J.) et LEEB (W.). — Konstitution und Synthese von Cusparein. *Monatsh. f. Chem.*, 1950, 81, 714.
234. SCHÖPF (C.) et STEUER (H.). — Die Synthese des Rutaecarpins unter zellmöglichen Bedingungen. *Ann. d. Chem.*, 1947, 558, 124.
235. SISTER MICHAEL EDWARD O'BYRNE. — The infrared absorption spectra of certain alkaloids. *J. Optical Soc. Ann.*, 1933, 23, 92.
236. SLOTTA (K. H.) et HABERLAND (G.). — Zur mikro-analytischen Bestimmung von methoxyl- und methylimid-gruppen. *Ber. d. chem. Ges.*, 1932, 65, 127-130.
237. SONDER (O. W.). — *Teclea*; HARVEY (W. H.) et SONDER (O. W.). — Af. cap. (Flora capensis), 1860, 1, 447.
238. SPÄTH (E.) et BRUNNE (O.). — Ueber die Angostura Alkaloide. I. — Synthese des Cusparins. *Ber. d. chem. Ges.*, 1924, 57, 1243.
239. SPÄTH (E.) et EPERSTALLER (H.). — Ueber die Angostura-Alkaloide. II. — Synthese des Galipins. *l. c.*, 1924, 1687.
240. SPÄTH (E.) et KUNZ (E.). — Ueber Jaborandi-Alkaloide. I. — Pilocarpidin. *l. c.*, 1925, 58, 513-518.
241. SPÄTH (E.) et PAPAIOANOU (G.). — Ueber Phenolbasen der Angosturarinde : Synthese des Galipolins. *Monatsh. f. Chem.*, 1929, 52, 129.
242. SPÄTH (E.) et PIKL (J.). — 2n-Amyl-4-methoxychinolin, ein basischer Bestandteil der Angostura-rinde. *Ber. d. chem. Ges.*, 1929, 62, 2244.
243. SPÄTH (E.) et PIKL (J.). — Ueber neue Basen der Angosturarinde : Chinolein, 2 methyl-chinolin, 2n-amylechinolin und 1-methyl-2-keto-1,2-dihydrochinolin. *Monatsh. f. Chem.*, 1930, 55, 352.
244. STELDT (F. A.) et CHEN (K. K.). — The alkaloids of *Lunasia amara*, Blanco. *J. amer. pharm. Assoc.*, 1943, 32, 107.
245. STOLZ (H.). — Der microchemische Nachweis des Pilocarpins und Pilocarpidins. *Botan. Z.*, 1932, 164, 23, dans *Chem. Centr.*, 1932, 2694.
246. STUCKERT (G. V.). — Alkaloids of *Fagara Coco* (Gill.) Engl. *Investi. Labor. quim. Biol. Univ. nacl. (Cordoba)*, 1933, 1, 69-93.
247. TAYLOR (M. R. F.). — *Teclea*. *Kew Bull.*, 1937, 418.
248. TERASAKA (M.). — Alkaloids of the root of the bark of *Orixa japonica*, Thunb. *J. pharm. Soc. Japan*, 1931, 51, 707-720.
249. TERASAKA (M.). — *l. c.*, 1933, 53, 219 et 1040-56.
250. TERASAKA (M.). — Alkaloids of the root bark of *Orixa japonica*, Thunb., VI. — On kokusagine. *l. c.*, 1955, 75, 1040-42.
251. TERASKA (M.) et OHTA (T.) et NARAHASHI (K.). — V. — On the structure of kokusagine. *Pharm. Bull. Japan*, 1954, 159-160.
252. THOMS (H.). — Die chemischen Inhaltsstoffe der Rutaceen. *Ber. d. pharm. Ges.*, 1923, 33, 68.
253. THOMS (H.). — Ueber neue chemische Inhaltsstoffe der Familie der Rutaceen. *Chem. Zeitg.*, 1922, 46, 856.
254. THOMS (H.) et DAMBERGIS (C.). — Ueber die Inhaltsstoffe weissen Diptam *Dictamnus albus*, L. *Arch. Pharm.*, 1930, 268, 39.
255. THOMS (H.) et PRIESS (H.). — Ueber die chemischen Bestandteile der von den Eingeborenen in Togo medizinisch verwendeten Wurzel-rinde und der Früchte von *Fagara xanthoxyloides*, Lam. *Chem. Zeitg.*, 1910, 34, 1279.

256. THOMS (H.) et THÜMEN (F.). — Ueber das Fagaramid, einen neuen Stickstoffhaltigen Stoff aus der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam. *Ber. d. chem. Ges.*, 1911, 44, 3717.
257. TOMITA (M.) et ISHII (I.). — Alkaloids of Butaceous plants. II. Alkaloids of *Xanthoxylum piperitum* and var. *inerme* (root and stems). *Yakugaki Zasshi*, 1957, 77, 810-812.
258. TOMITA (M.) et NAKANO (T.). — Studies of the alkaloids of Rutaceous plants. I. — Alkaloids of *Phellodendron amurense*, *Rupr. Pharm. Bull.*, (Tokyo), 1957, 5, 10-12.
259. TRANTZ (M.). — Die Umwandlung chemischer Energie in strahlende Energie. Definitionen und Kriterien zur Feststellung von Chemilumineszenz. *Z. physik. Chem.*, 1905, 53, 62.
260. TRÖGER (J.). — Ueber ein in einer falschen Angosturarinde aufgefundenes Alkaloid. *Pharm. Zhalle*, 1928, 69, 209.
261. TRÖGER (J.). — Ueber die Alkaloide der Angosturarinde. *l. c.*, 1929, 70, 213, 229 et 245.
262. TRÖGER (J.) et BECK (W.). — Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide Abbauversuche des Kusparins. *Arch. Pharm.*, 1913, 251, 246.
263. TRÖGER (J.) et BÖNICKE (K.). Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide. *Arch. Pharm.*, 1920, 258, 250.
264. TRÖGER (J.) et KROSEBERG (W.). — *Ibid.*, *l. c.*, 1912, 250, 494.
265. TRÖGER (J.) et MÜLLER (O.). — *Ibid. Apoth. Ztg.*, 1909, 24, 678.
266. TRÖGER (J.) et MÜLLER (O.). — Ueber Isomerisierung und Abbau des Kusparins. *Arch. Pharm.*, 1914, 252, 459.
267. TRÖGER (J.) et RUNNE (H.). — Beiträge zur Erforschung der Angostura-alkaloide. *Arch. Pharm.*, 1911, 249, 174.
268. TSCHITSCHIBABIN (A. E.) et PREOBRASHENSKY (N. A.). — Ueber die Synthese des Pilopsäuren und die Struktur des Pilocarpins. *Ber. d. chem. Ges.*, 1930, 63, 460.
269. VERDOORN (F.). — *Teclea*, *Kew Bull.*, 1926, 399.
270. VERDOORN (F.). — Revision of the african *Toddaliae*. *l. c.*, 1926, 405-20.
271. VELO de IPOLA (R.). — Color reaction and differentiation of an alkaloid from *Fagara Coco* (Gill.) *Engl. Invest. Labor. quim. Biol. Univ. nacl. Cordoba*, 1933, 1, 94-97.
272. WAGENAAR (M.). — Microchemische reacties op Pilocarpine. *Pharm. Weekblad*, 1930, 67, 285.
273. WELCH (K. N.). — A new synthesis of dl pilopic acid. *J. Chem. Soc.*, 1931, 1370.
274. WIRTH (E. H.). — Over *Lunasia amara*, Blanco var. *costulata*. *Pharm. Weekbl.*, 1931, 68, 1011.
275. WURTZEN (V.). — Om ekstraktion of Jaborandiblade. *Dansk Tids. Farm.*, 1939, 13, 160.
276. — *Teclea Engleriana*, Wildem. *Ann. Mus. du Congo*, 1902, sér. 4, 76.
277. — *Teclea Swynnertonii*, E. G. Baker. *J. of Linn. Soc.*, 1911, 40, 35.
-

Vu,
Le Président de la Thèse,
R. PARIS.

Paris, le 26 janvier 1960.

Vu,
Le Doyen,
R. FABRE.

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

Achévé d'imprimer le 5 mars 1960.

M. DECLUME, imprimeur, Lons-le-Saunier. — 148-60-400
Mars 1960 « Dépôt légal 1^{er} trimestre 1960 — N° 5029 ».



Printed in France.